N° D'ORDRE : SÉRIE E 124

N° Enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 4332

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre FAURIE
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES Ag_2MO_4 - MO_3, Ln_2O_3 - $M'O$ - MO_3 ET DES PHASES $M'Ln_4M_3O_{16}$ où $M = Mo$; W

Soutenue le mai 1970 devant la commission d'examen

M. A. CHRÉTIEN *Président d'honneur*
M. R. KOHLMULLER *Président*
Mme F. GAUME
M. G. TRIDOT
M. M. CAPESTAN
} Examinateurs

N° D'ORDRE : SÉRIE E 124

N° Enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 4332

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre FAURIE
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES Ag_2MO_4 - MO_3, Ln_2O_3 - $M'O$ - MO_3 ET DES PHASES $M'Ln_4M_3O_{16}$ où $M = Mo$; W

Soutenue le mai 1970 devant la commission d'examen

M. A. CHRÉTIEN *Président d'honneur*
M. R. KOHLMULLER *Président*
Mme F. GAUME
M. G. TRIDOT
M. M. CAPESTAN
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE de CLERMONT-FERRAND

FACULTE des SCIENCES

Doyen : M. KOHLMULLER

Assesseur : M. RACULT

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie
M. BLANC Eugène	Mathématiques pures
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RACULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimental
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques pures
Mlle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. DILOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALLARD André	Chimie
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. L'HERITIER Philippe	Génétique
M. VEYSSIERE Roger	Chimie Organique
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie I.U.T.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548424_0013

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BATHIER Marcel	Physique
Mlle	DUCHER Suzanne	Chimie
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques pures
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques pures
M.	THOMAS Jean	Physique
M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	ROCHE Jean	Physique I.U.T.

MAITRES de CONFERENCES

M.	SOULAGE René	Géophysique générale
M.	DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M.	BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M.	COURDUROUX Jean-Claude	Botanique
M.	GRAIN Jean	Zoologie
Mme	BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques pures
M.	JEAN Claude	Physiologie Animale
M.	LE THAN PHONG	Mathématiques pures
M.	MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M.	VELLEY Georges	Psycho-physiologie
M.	COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M.	LEMAIRE Jacques	Chimie
M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques pures
M.	BOILLAT Guy	Mathématiques pures

MAITRES de CONFERENCES

M. CADOR T Robert	Physique
M. LE MEN Jean-François	Physique
M. GAGNY Claude	Géologie
M. GUILLOT Albert	Biologie Appliquée - I.U.T.
M. MIGONE	Agronomie - I.U.T.

CHARGES d'ENSEIGNEMENT

M. TOFFI N'KETSIA Barbon Jean	Mathématiques pures
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. FANGUIN René	Physique - I.U.T.
M. LETAC	Informatique - I.U.T.

ATTACHE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

à mon Maître Monsieur le Professeur KOHLMULLER

à ma grand-mère

à ma femme

à mes fils

à ma famille

Ce travail a été effectué dans le laboratoire du Service de Chimie Minérale dirigé par

Monsieur Le Professeur KOHLMULLER

Que mon maître veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'appui qu'il m'a prodigué et l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mon travail

Monsieur Le Professeur CHRETIEN de la Faculté des Sciences de Paris

Madame GAUME, Directeur de Recherche au Laboratoire de Spectroscopie et de luminescence de l'Université de Lyon

Monsieur Le Professeur TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Monsieur Le Professeur CAPUSTAN de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand

m'ont fait le grand honneur de faire partie du Jury de cette Thèse.

Je les assure de ma respectueuse reconnaissance.

L'étude de Luminescence Cristalline a été réalisée au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon grâce à la bienveillance de

Madame GAUME,

qui m'y a accueilli, ainsi qu'aux critiques, aux conseils et à la collaboration qu'elle n'a cessé, avec

Madame LINARES,

d'apporter à ce travail.

Qu'elles veuillent bien trouver ici l'expression de mes remerciements les plus vifs.

Je remercie également Monsieur CADORET, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Clermont, pour les conseils qu'il m'a donné ainsi que tous mes camarades du Service pour le climat d'amitié dont ils ont su m'entourer.

Mes remerciements vont aussi au Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'a permis d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions.

I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-:-:-:-:-

Depuis une vingtaine d'années la chimie concernant les divers oxydes de molybdène s'est enrichie de nombreuses publications tant en ce qui concerne l'étude de molybdates métalliques, de phases appelées bronzes que de systèmes avec d'autres oxydes.

Certains de ces molybdates sont utilisés dans la fabrication de lasers tandis que d'autres, ayant une structure du type scheelite ($CaWO_4$), obtenus assez facilement sous forme de monocristaux et dopés au Néodyme (Nd^{3+}) ou au Praséodyme (Pr^{3+}) ont un effet laser intéressant.

En U.R.S.S. l'étude des systèmes MoO_3 - MO est entreprise depuis 1954 par diverses équipes dont une, dirigée par A.N. ZELIKMAN est l'auteur de nombreuses publications (1)(2)(3).

Depuis quelques années, les composés du type $M^{I}Ln^{III}(MoO_4)_2$ et $M^{I}Ln^{III}(WO_4)_2$ (où M^{I} = Li, K, Na et Ln^{III} = terres rares) sont très étudiés car la plupart de ces phases sont du type scheelite (4)(5)(6)(7)(8).

Depuis 1960 les chercheurs de la Société Bell Telephone obtiennent des monocristaux, des molybdates et tungstates $MMoO_4$, des métaux de transition (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) par la méthode d'étirement de CZOCHRALSKI. Ces monocristaux ont été très étudiés pour leurs propriétés physiques et en particulier leur résistivité (9)(10)(11)(12).

Les molybdates présentent en outre des structures très diverses, parfois complexes, puisque celles de $ZnMoO_4$ et $CuMoO_4$ ne sont connues que depuis 1967 et 1968 (13)(14). La confusion considérable quant aux relations qui existent entre les structures des molybdates du type $MMoO_4$ qui a subsisté jusqu'à ces dernières années (64)(65) n'est pas encore totalement éliminée.

Sur un certain nombre de systèmes binaires nous ne possédions que des résultats soit très fragmentaires; à savoir la connaissance de la structure du composé 1:1 (Ag_2MoO_4, Ag_2WO_4, $CdMoO_4$); soit divergents quant aux systèmes MoO_3- CuO et MoO_3- ZnO ; c'est pourquoi nous avons entrepris leur étude. Depuis la publication de nos travaux les résultats obtenus par d'autres chercheurs ont contribué à faire la lumière sur certains points restés imprécis.

Il semblait intéressant de poursuivre notre travail de recherche par l'étude de systèmes ternaires puisque nous

possédions alors des informations parfois très complètes sur les systèmes binaires et en particulier sur les suivants : MoO_3- Ln_2O_3 (15).

C'est au cours de ces recherches que nous avons obtenu des phases du type fluorine. Le nombre de composés obtenus ainsi que la diversité des substitutions possibles ont déjà permis de faire d'intéressantes comparaisons et pourront faire l'objet d'un travail de recherche futur plus approfondi.

Nous avons entrepris d'étudier ces phases en ce qui concerne leur préparation, leur domaine d'existence et leur stabilité thermique ainsi que leurs structures : par diffraction de rayons X ; par absorption Infra-Rouge, par leur émission en luminescence cristalline lorsqu'ils sont activés à l'aide de l'ion Eu^{3+} et par magnétochimie.

Notre travail présente trois chapitres :

- Le premier est consacré à l'étude des binaires MoO_3- MO (M = Cu, Zn, Cd) MoO_3- Ag_2MoO_4 ; WO_3- Ag_2WO_4 avec établissement de leurs diagrammes thermiques ainsi que des systèmes WO_3- CuO et MoO_3- WO_3- CuO.

- Le second est relatif à l'étude des phases fluorines.

- Le troisième fait état de la préparation de composés de départ ainsi que des techniques d'études utilisées.

C H A P I T R E I

-:-:-:-:-:-

DIAGRAMMES d'EQUILIBRE LIQUIDES - SOLIDES des SYSTEMES BINAIRES

MoO_3-MO (M = Cu, Zn, Cd)

MoO_3-Ag_2MoO_4

MoO_3-Ag_2MO_4

ETUDE dans L'ETAT SOLIDE des SYSTEMES

WO_3-CuO

MoO_3-WO_3-CuO

I - SYSTEME MoO_3 - CuO

-:-:-:-:-:-:-

Lorsque nous avons entrepris d'étudier ce système nous possédions quelques renseignements sur les composés existants et sur la région du diagramme MoO_3 - $CuMoO_4$ qui sont résumés dans le tableau I :

COMPOSES TROUVES				
Réf (16)		$Cu_3Mo_2O_9$	$(Cu_3Mo_2O_8)$	
Réf (17)	$CuMoO_4$			
Réf (19)	$CuMoO_4$	Cu_2MoO_5		$(Cu_6Mo_4O_{15})$

REGION MoO_3 - $CuMoO_4$	TRANSITION à basse TEMPERATURE (°C)	TEMPERATURE de L'EUTECTIQUE (°C)	FUSION de $CuMoO_4$	POINT DE fusion de $CuMoO_4$ (°C)
Réf (1)	aucune	560	incongruente	820
Réf (17)	aucune	600	congruente	700
Réf (18)	300			700

Le système est difficile à établir par suite de dégagement d'oxygène dès que le mixte devient liquide.

Cette perte d'oxygène mise en évidence par thermogravimétrie correspond à la réaction :

$$2\ CuO \rightleftharpoons Cu_2O + 1/2\ O_2$$

Par refroidissement lent après fusion le produit reprend quantitativement son oxygène, reprise facilitée par agitation sous courant d'oxygène. Dans ces conditions, les résultats sont reproductibles à l'échauffement quel que soit leur nombre.

Dans le tableau II sont donnés les résultats obtenus en analyse thermique simple (A.T.S.) et en analyse thermique différentielle (A.T.D.) pour quelques concentrations.

Les points caractéristiques du diagramme (fig. 1) sont les suivants :

TABLEAU III

	E	T_1	T_2
TEMPERATURE (°C)	700 - 710	850	870
MOLES CuO %	24	48	55

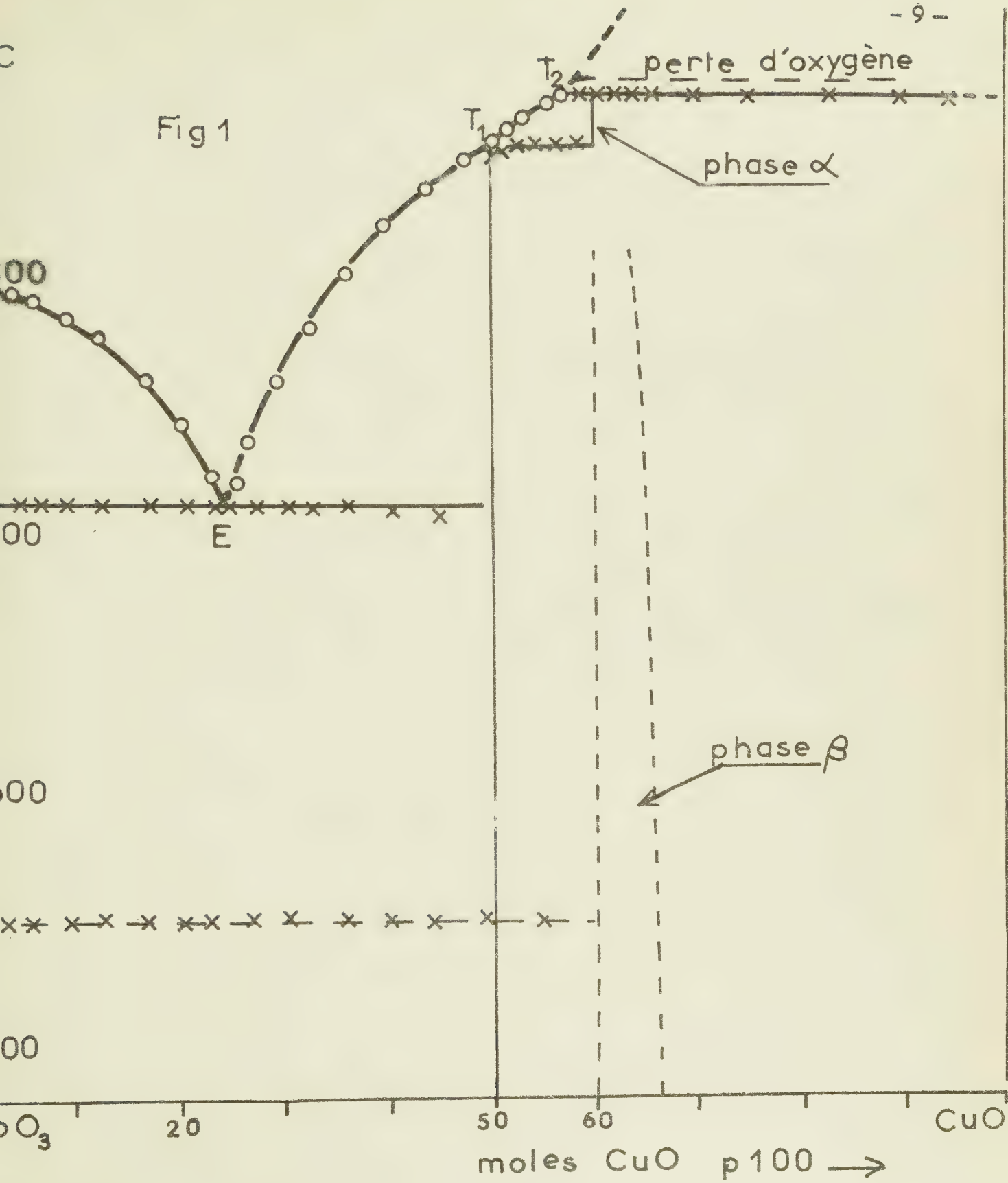
TABLEAU II

CuO (moles %)	TEMPERATURE des ACCIDENTS THERMIQUES (°C) en A.T.S. sous O_2				TEMPERATURE des ACCIDENTS THERMIQUES (°C) en A.T.D. sous O_2				PHASES en PRESENCE
	L	T_1	T_2	FUSION ou PERTE d'OXYGENE	L	T_1	T_2	FUSION ou PERTE d'OXYGENE	
10	542	702		780 (F)					MoO_3+$CuMoO_4$
20	548	705		740 (F)					"
25	545	710		713 (F)					"
30	548	705		760 (F)					"
33,3	548	695		793 (F)					"
40	548	700		823 (F)					"
50	548		850		550	835		840 (F)	$CuMoO_4$
55	548		850	870					$CuMoO_4$+phase β
60				870		(835)	860	885 (P)	phase β
63,5				870			870	880 (P)	"
66,7				870			870	880 (P)	"
70				870	880 (P)				phase β+CuO
80				870	880 (P)				"
90				865					"

F : FUSION

P : PERTE d'OXYGENE

(): MESURES non REPRODUCTIBLES


C
Fig 1
T_2
perte d'oxygène
T_1
phase α
00
00
E
phase β
00
00
O_3
20
50
60
CuO
moles CuO p 100 →

Deux composés sont donc manifestés :

- Le premier MoO_3, CuO à fusion incongruente (tf = 850°C)

- Le deuxième à fusion non congruente également, qui d'après l'A.T.S., semble répondre à la composition 2 MoO_3, 3 CuO.

Postérieurement à la publication de notre diagramme (21) NASSAU et SHILVAR (23) ont publié un diagramme MoO_3- CuO qui manifeste trois composés : $CuMoO_4$, Cu_2MoO_5, et $Cu_3Mo_2O_9$, ce dernier n'apparaissant qu'à haute température. Ces auteurs indiquent que le palier de décomposition de $Cu_3Mo_2O_9$ coïncide avec l'invariant de décomposition de $CuMoO_4$.

A - ETUDE de $CuMoO_4$

Ce composé possède une structure triclinique (14)

groupe spatial P_1 Z = 6

a = 9,903 Å	α = 101,08°
b = 6,783 Å	β = 96,88°
c = 8,359 Å	γ = 107,05°

La préparation de monocristaux de $CuMoO_4$ a intéressé un certain nombre de chercheurs mais leur obtention fut assez délicate à cause de leur fusion incongruente (9). Il semble que les premiers à y avoir réussi furent KOSEK et Coll. (20). Ils ont utilisé pour cela la méthode de BRIDGMAN qui consiste très schématiquement à introduire de la poudre de $CuMoO_4$ dans une ampoule de quartz scellée ; laquelle se trouve dans un four ayant un gradient de température de 60 à 80°C/cm et qui est refroidie à une vitesse de 10 à 30° C/heure. Les monocristaux de $CuMoO_4$ sont identifiés par la méthode de LAUE. En 1968, NASSAU et ABRHAMS (22) en obtiennent par la méthode de CZOCHRALSKY.

Le diagramme obtenu manifeste de plus un accident thermique à 550°C déjà signalé par BATRAKOV (18). Il ne s'agit pas d'une transition de phase car le spectre X à 700° est identique à celui obtenu à température ordinaire. NASSAU et SHIEVER (23) attribuent cet accident à un "équilibre incomplet avec l'atmosphère". TRAMBOUZE et Coll. (24) ont montré qu'il existe pour les molybdates de Ba, Zn, Ni, et Co des transitions entre 350 et 500°. La transformation est réversible, il n'y a pas de changement ni dans la composition chimique ni dans les spectres X et I.R., mais une cassure de la courbe densité = f(θ°C). Ils pensent que cette transition est associée au groupe MoO_3.

B - MISE en EVIDENCE d'une PHASE HEXAGONALE

Un mixte fondu de composition $CuO-MoO_3$, trempé à l'air conduit à l'obtention de fines plaquettes marron clair. Des

conditions particulières sont à respecter à savoir : le composé $CuMoO_4$ est porté dans un grand creuset en platine à fusion à une température de 1000°C environ sur un bec MECKER ; nous mouillons les parois du creuset avec le liquide de manière à ce qu'une fine pellicule liquide tapisse son intérieur et nous le sortons brutalement à l'air ; la pellicule noire se solidifie et donne naissance à de petites plaquettes marron clair.

Ce produit est très bien cristallisé et présente un spectre de rayons X dont les raies peuvent s'indicer dans le système hexagonal avec pour paramètres :

$$a = 18,570 \text{ Å}$$
$$c = 6,723 \text{ Å}$$

Ce spectre est extrêmement dépouillé avec de nombreuses extinctions (tableau IV).

Ce composé est vraisemblablement issu de $CuMoO_4$ avec perte d'oxygène ce qui correspondrait à la formule $CuMoO_{4-x}$ ($0 \leqslant x \leqslant 0,5$). Ceci est à rapprocher du composé $Cu_3Mo_2O_{7,5}$ signalé par quelques auteurs (16)(19)(23) obtenu à partir de $Cu_3Mo_2O_9$ ($3CuO$, $2MoO_3$) par perte de l'oxygène correspondant à la réaction :

$$2\ CuO \rightleftharpoons Cu_2O + 1/2\ O_2$$

<u>Remarque</u> : Si les conditions particulières de trempe indiquées ci-dessus ne sont pas respectées, le produit obtenu est $CuMoO_4$ triclinique.

TABLEAU IV

-:-:-

$CuMoO_{4-x}$ phase haute temperature $0 \leqslant x \leqslant 0,5$			
Système cristallin = hexagonal a = 18,570 Å c = 6,723 Å			
h k l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_o
2 0 0	8,04	8,04	5
0 0 1	6,722	6,723	22
2 1 0	6,0787	6,0787	27
0 0 2	3,363	3,362	100
4 2 0	3,0394	3,0393	94
0 0 3	2,2401	2,241	65
6 3 0	2,0247	2,0262	65
0 0 4	1,6794	1,6808	9
8 4 0	1,5196	1,5196	6
0 0 5	1,3442	1,3446	14
10.5.0	1,2156	1,2157	11

C - ETUDE du DOMAINE COMPRIS entre 60 et 67 MOLES CuO p-100

a) Etude dans l'état solide

Ce domaine étant très étroit (7% en CuO) les résultats donnés soit par A.T.S. soit même par A.T.D. ne permettent pas de le préciser. Par réaction dans l'état solide ; chauffage à 650° pendant 24 heures des mixtes $CuO-MoO_3$, on obtient des spectres identiques dont les raies du Tableau V peuvent s'indexer dans un système orthorhombique (phase β) avec :

$$d_4^{24} = 4,67 \qquad Z = 8$$

$$a = 14,842 \text{ Å}$$
$$b = 14,648 \text{ Å}$$
$$c = 6,869 \text{ Å}$$

NASSAU et SHIEVER (23) trouvent également une phase identique à la notre dont ils donnent seulement les distances inter-réticulaire mais qu'ils identifient à Cu_2MoO_5.

Il y a ambiguité sur la composition de la phase . Il peut s'agir soit de $Cu_3Mo_2O_9$, soit de Cu_2MoO_5 ou bien d'une phase non stoechiomètrique. Le diagramme MoO_3-CuO manifeste un arrêt de l'invariant T_1 pour 60 moles CuO % ce qui serait en faveur de l'existence de $Cu_3Mo_2O_9$. Malheureusement, les spectres X ne peuvent lever l'incertitude car les raies correspondant à CuO coïncident avec celles de la phase β. Signalons également que

TABLEAU V

-:-:-:-

$(Cu_3 Mo_2 O_9 - Cu_2 Mo O_5)$ PHASE β					
a = 14,842 Å	b = 14,6,8 Å	c = 6,869 Å			
hkl	d_{mes} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o $Cu_2 Mo O_5$	I/I_o $Cu_3 Mo_2 O_9$	
020	7,333	7,324	19	24	
001	6,873	6,869	6	7	
221	4,152	4,152	5	5	
320	4,096	4,099	} 21	30	
230	4,077	4,079		9	
031	3,9796	3,9797	13,5	9	
131	3,8437	3,8439	49	71	
400	3,7107	3,7105	54	64	→ $CuMoO_4$ (3,744) raie 100
040	3,6626	3,6620	44	35	
321	3,5254	3,5203	84	71	
002	3,4345	3,4345	100	64	
{102	3,3457	3,3461}		50}	
{012		3,3438}	75	95	
420	3,3092	3,3099	100	100	
{401	3,2639	3,2646}	25	44	
{112		3,2620}			→ $CuMoO_4$ (3,151) raie 50
022	3,1099	3,1095	25	25	
212	3,0557	3,0486	76	61	
421	3,0180	2,9818	43	54	
312	2,7708	2,7704	}	6	→ $CuMoO_4$ (2,897) raie 30
{250	2,7280	2,7249}	33}		
{501		2,7248}		47	
051	2,6945	2,6947	3	5	
151	2,6496	2,6514	26	23	
521	2,5572	2,5538	65	61	
{350	2,5210	2,5208}	65	49	→ CuO (2,5265)
{402		2,5205}			

TABLEAU V (Suite)

-:-:-:-:-:-:-:-

$(Cu_3 Mo_2 O_9 - Cu_2 Mo O_5)$ PHASE β					
a = 14,842 Å	b = 14,648 Å	c = 6,869 Å			
hkl	d_{mes} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o $Cu_2 Mo O_5$	I/I_o $Cu_3 Mo_2 O_9$	
042	2,5060	2,5051	74	58	
600 142	2,4713	2,4737 2,4702	34	25	
422	2,3840	2,3833	35	36	
601 260	2,3247	2,3273 2,3190	31	11	→ CuO 2,3189
161 103 013	2,2684	2,2732 2,2628 2,2622	26	29	
261	2,1994	2,1972	3	3	
522	2,1493	2,1471	10	13	
223	2,0969	2,0963	13	23	
071 323 233	2,0001	2,0017 1,9990 1,9966	45	75	
162	1,9729	1,9722	23	16	
641	1,9648	1,9642		28	
403	1,9489	1,9485	9	8	
271 413	1,9317	1,9326 1,9315	8	8	
650 560	1,8989	1,8900 1,8855	10	11	
423	1,8915	1,8833	10	11	
800 362	1,8503	1,8552 1,8461	15	15	→ CuO 1,8681 (existe pour la compo-sition $Cu_2 Mo O_5$)
080	1,8328	1,8310	39	52	

pour 66,7 moles CuO_2 le spectre est identique. Seule l'intensité de quelques raies varie, particulièrement celles correspondant à CuO.

Seule une étude sur monocristal pourrait résoudre ce problème.

b) Etude à Fusion

La fusion suivie d'un refroidissement lent sous oxygène de mixtes dont le pourcentage en CuO varie de 57 à 67 % conduit à la formation d'aiguilles bleu-noir (phase α) de structure orthorhombique (16) affinée (23) avec :

groupe spatial C_{2v}^{9} - Pna 2_1

a = 7,64 Å
b = 14,50 Å
c = 6,78 Å

Les auteurs (16)(23) après analyse indiquent qu'il s'agit du composé $Cu_3Mo_2O_9$. Nous confirmons ce résultat. Si le refroidissement ne s'opère pas sous oxygène un composé déficitaire en oxygène est obtenu. THOMAS et Coll. (16) l'identifie à $Cu_3Mo_2O_8$ et propose une structure orthorhombique avec :

groupe spatial $P_{2_12_12_1}$

a = 11,02 Å
b = 17,58 Å
c = 5,03 Å

DOYLE et Coll. (19) ainsi que NASSAU et Coll. (23) obtiennent un spectre différent et proposent la formule $Cu_3Mo_2O_{7,5}$ ($Cu_6Mo_4O_{15}$). Une analyse thermogravimètrique montre une perte d'oxygène qui correspond effectivement à la formule $Cu_3Mo_2O_{7,5}$. Il n'est cependant pas impossible que ce composé reprenne une certaine quantité d'oxygène pour aboutir à $Cu_3Mo_2O_8$.

Remarque : La phase recuite à 700° conduit à une phase dont le spectre X est identique à celui de $Cu_3Mo_2O_9$ (phase β).

D) CONCLUSION

Nos études ainsi que celles de différents auteurs précisent l'existence d'un certain nombre de phases. Néanmoins de nombreuses incertitudes demeurent. Une étude plus générale du système Mo-Cu-O est à entreprendre.

II - SYSTEME MoO_3 - ZnO

-:-:-:-:-:-:-:-

Le domaine MoO_3 - $ZnMoO_4$ a été étudié par KUNEV et coll. (3). Ces auteurs signalent un palier eutectique à 707° pour 31,8 moles $ZnMoO_4$. Les résultats de ZOBNINA et KILLYAKOV (25)(26) diffèrent des précédents. Ils trouvent en effet un eutectique entre MoO_3 et $ZnMoO_4$ à 660° pour 8,1 moles de MoO_3 et un composé 3 ZnO, MoO_3 à fusion non congruente (t = 1060°) formant un eutectique avec le molybdate de zinc à 985° pour 49,75 moles MoO_3 %.

Nous avons repris ces études dans un simple but de vérification mais il se trouve que nos résultats présentent quelques différences avec ceux de ZOBNINA et KILLYAKOV.

Le diagramme d'équilibre (fig.2) met en évidence trois paliers d'invariances. Les points caractéristiques sont les suivants :

TABLEAU VI

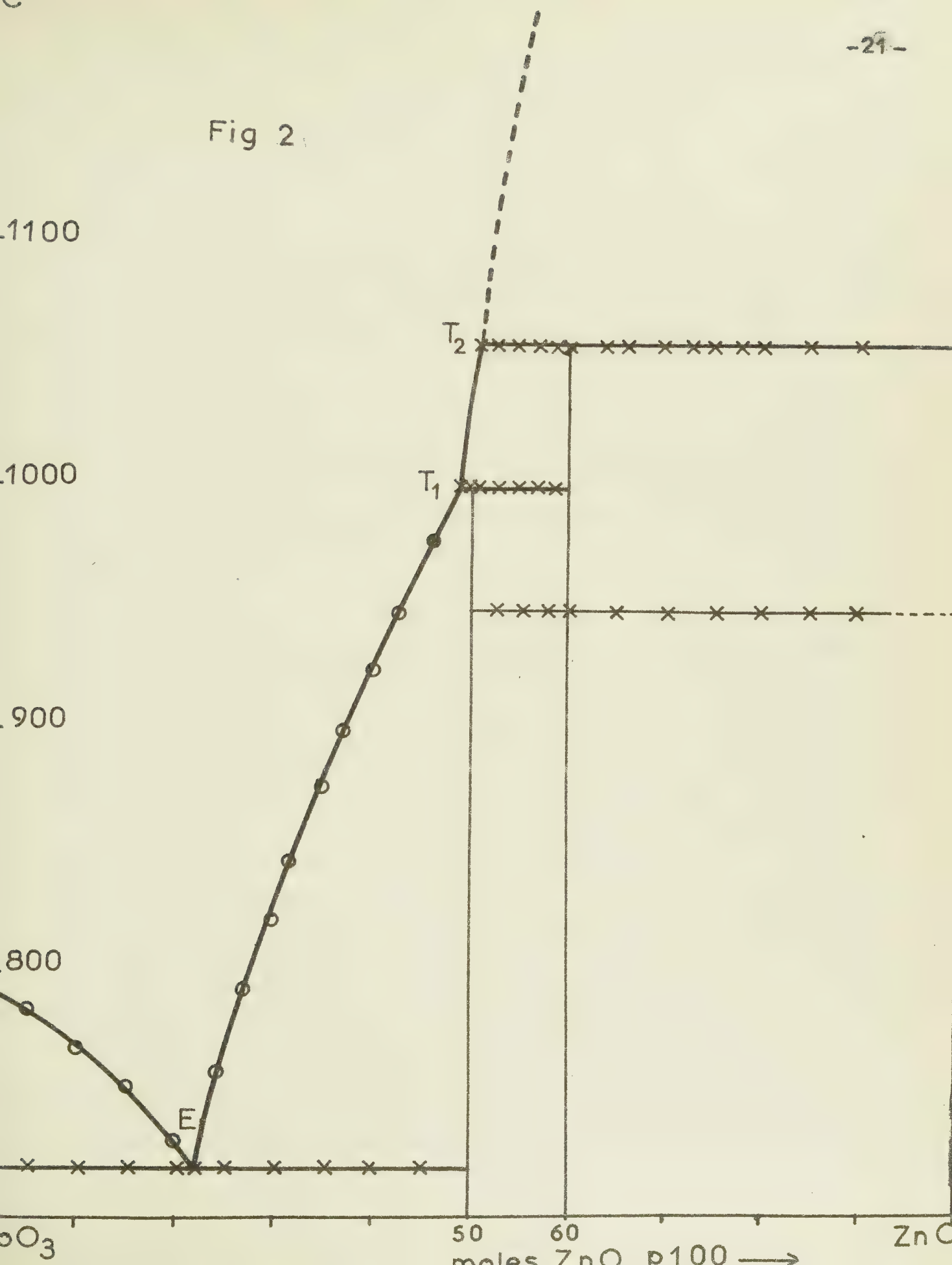
	E	T_1	T_2
TEMPERATURE (°C)	710	1000	1060
MOLES ZnO %	22	49	51

TABLEAUX VII et VIII

-:-:-:-:-:-:-:-

ZnO moles %	TEMPERATURES des ACCIDENTS THERMIQUES (°C) par A.T.D.					PHASES en PRESENCE	$Zn_3Mo_2O_9$	
	E	T	T_1	T_2	Fusion		$d_{mes.}$ Å	I/I_o
10	710				788	MoO_3 + $ZnMoO_4$	4,595	6
20	710				706	"	4,187	44
22	710					"	3,880	65
25	710				774	"	3,720	64
30	710				831	"	3,587	95
40	710				910	"	3,411	51
45	710				977	"	3,218	25
49			1000			$ZnMoO_4$	3,173	44
50			1000		1025	"	2,976	3
51			1000	1060		"	2,777	16
55		950	1000	1060	(1200)	$ZnMoO_4$ - $Zn_3Mo_2O_9$	2,688	100
57,5		950	1000	1060		"	2,627	70
59		950	1000	1060		$Zn_3Mo_2O_9$	2,576	68
60		950		1060		"	2,520	18
65		950		1060		$Zn_3Mo_2O_9$ + ZnO	2,402	2
70		950		1060		"	2,145	11
75		950		1060		"	2,070	8
80		950		1060		"	2,030	18
90		950		1060		"	2,009	10
							1,967	22
							1,932	37
							1,872	31
							1,862	31
							1,806	22
							1,786	33
							1,708	10
							1,674	25
							1,641	31

Fig 2



Les deux composés cristallisant sont ZnO, MoO_3 et 3 ZnO, 2 MoO_3. On note également un accident thermique à 950° relatif à 3 ZnO, 2 MoO_3. Il peut s'agir d'un changement de phase de ce composé.

Dans le domaine MoO_3, $ZnMoO_4$ nous retrouvons les mêmes résultats que KUNEV (3). Quant au domaine plus riche en oxyde de zinc nous sommes donc en désaccord avec ZOBNINA et KILLYAKOV (25)(26) qui signalent le composé 3 ZnO, MoO_3.

Du reste lors du premier échauffement le palier d'invariance T_1 s'arrête dès 60 moles ZnO % ; ce qui correspond bien à $Zn_3Mo_2O_9$. La fin de fusion se situe très approximativement vers 1450° pour 60 moles ZnO %. Pour des pourcentages plus élevés en ZnO, si cette température n'est pas atteinte, on ne se trouve donc pas dans un état d'équilibre liquide-solide. Dans ce cas, au cours du second échauffement, il y aura apparition de l'invariant de température T_1 qui ne correspondra pas à la composition du mélange initial. Ceci est dû au fait qu'une partie de ZnO n'aura pas réagi. Il se sera formé une phase moins riche à savoir $ZnMoO_4$. Ainsi, le solidus, sera constitué de trois phases. Un examen aux rayons X indique du reste la présence des trois phases : $ZnMoO_4$; $Zn_3Mo_2O_9$; ZnO. Un recuit à 850° fait disparaître la phase $ZnMoO_4$. Une analyse thermique différentielle réalisée alors, n'indique plus l'invariant correspondant à T_1. Ainsi dès 50 moles ZnO % la température de fusion s'élevant très rapidement, il est donc nécessaire, contrairement à l'habitude, de ne tenir compte que du premier échauffement.

Evidemment cette opération est effectuée sur les produits résultant de la chauffe à 850° pendant 24 h du mélange, en pourcentage choisi, des deux oxydes MoO_3 et ZnO.

Si ces précautions ne sont pas prises, on court le risque, de voir apparaître le palier d'invariance T_1 au delà de 60 moles ZnO % ce qui conduirait à établir pour le composé $Zn_3Mo_2O_9$ une autre composition.

RLACTION dans l'ETAT SOLIDE

Nous avons étudié la réaction $ZnMoO_4$ + 2 ZnO afin de retrouver le composé 3 ZnO,MoO_3. Un tel mélange chauffé à 850 ° pendant des durées allant de 1 à 15 jours montre, après examen aux rayons X la présence de l'oxyde de zinc en phase forte. Du reste, dans les mêmes conditions, ZnO apparaît dès que le rapport $ZnO/MoO_3 > 3/2$. Il semble donc établi que le composé formé à 850° n'est pas 3 ZnO, MoO_3 mais bien 3 ZnO, 2 MoO_3.

Nous noterons également que le molybdate $ZnMoO_4$ se forme dès 550° alors que $Zn_3Mo_2O_9$ ne se forme qu'à 850°. Pour des mélanges comprenant des pourcentages en oxyde de zinc supérieurs à 60 moles ZnO % et chauffés à 750° il n'apparaît que les phases $ZnMoO_4$ et ZnO. Il semble donc que la formation de molybdates dits basiques passe par un molybdate $ZnMoO_4$ comme intermédiaire. Le tableau VII donne quelques résultats concernant l'A.T.D., la nature des phases obtenues dans l'état solide et controlées par analyse radiocristallographique.

Le molybdate $Zn_3Mo_2O_9$ est caractérisé par son spectre de rayons X très riche en raies (tableau VIII). Quant au molybdate $ZnMoO_4$ nous rappellerons la structure triclinique publiée par S. C. ABRAHAMS (13) :

Z = 6

a = 9,625 Å	= 103,28°
b = 6,965 Å	= 96,30°
c = 8,373 Å	= 106,72°

III - SYSTEME MoO_3 - CdO

-:-:-:-:-:-:-:-

Aucuns résultats n'avaient été publiés lorsque nous avions entrepris l'étude de ce système.

Deux paliers d'invariance sont mis en évidence, l'un à 740° l'autre à 1090°. Un seul composé apparaît : $CdMoO_4$ fondant à 1150°. Ce molybdate bien connu cristallise dans le système quadratique (type scheelite) (30) avec :

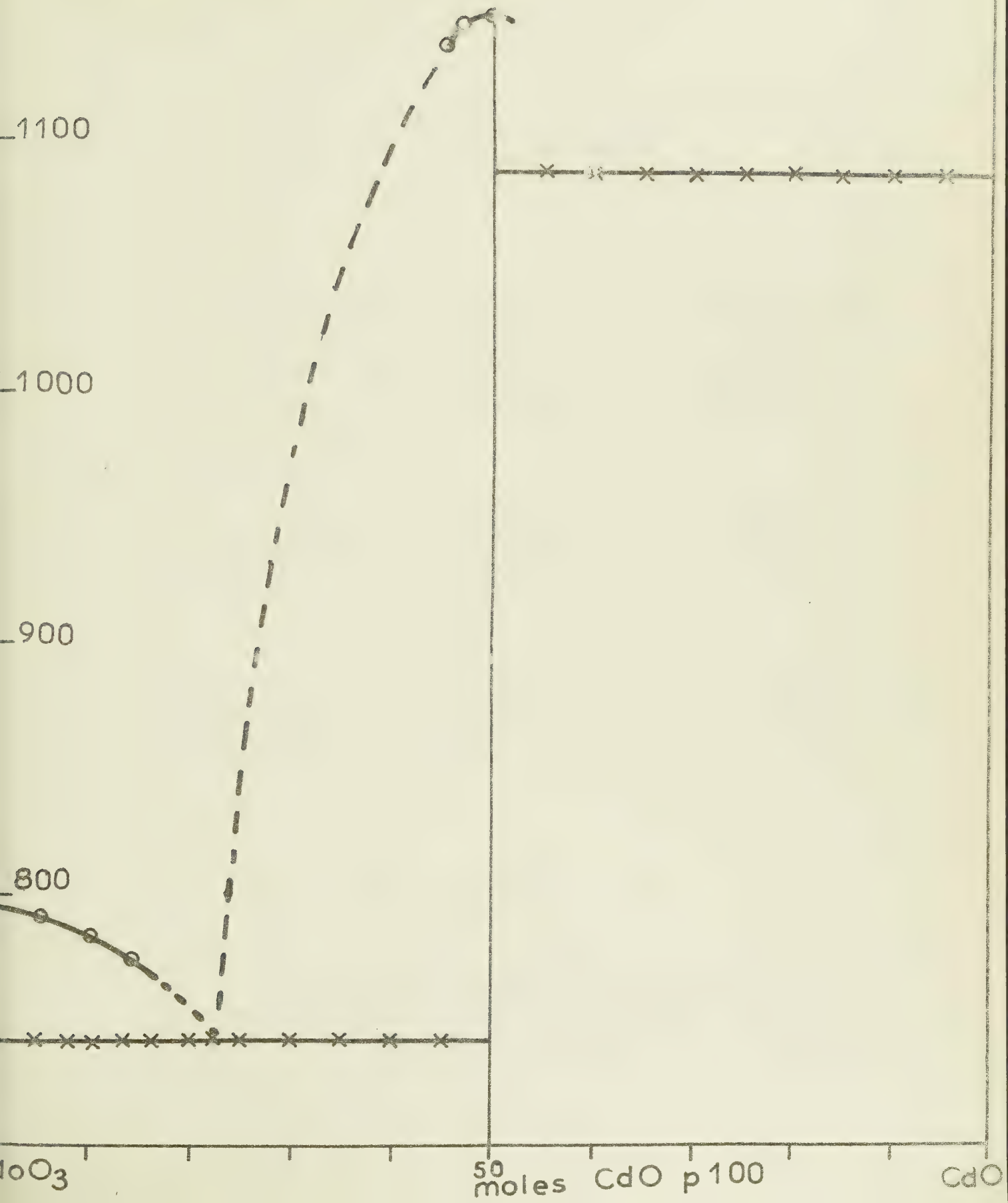
$$a = 5,155 \text{ Å}$$
$$c = 11,194 \text{ Å}$$

Les accidents de fin de cristallisation sont très difficiles à mettre en évidence car pratiquement athermiques. Le diagramme de la figure (3) n'est donc que partiel.

L'étude de ce système dans l'état solide n'indique pas d'autre composé que $CdMoO_4$.

ZOBNINA et KILLYAKOV (27) ont retrouvé dans une étude ultérieure des résultats identiques.

Fig 3



IV - SYSTEME MoO_3 - Ag_2MoO_4

-:-:-:-:-:-:-:-:-:

Notre but était d'étudier le système complet MoO_3 - Ag_2O ; mais l'instabilité de l'oxyde Ag_2O ne permet pas d'aller très loin dans cette étude. Même en opérant sous courant d'oxygène, pour un rapport $Ag_2O/MoO_3 > 1$ nous ne pouvons éviter la décomposition de l'oxyde d'argent en métal.

Nous avons donc tout d'abord préparé le molybdate Ag_2MoO_4 par double décomposition en milieu aqueux à pH 9-10 (phase β).

Le produit obtenu est connu. Sa structure (29) est du type spinelle avec a = 9,26 Å. Il prend une teinte rosée si on le chauffe à l'étuve. Cette teinte s'accentue très rapidement au cours du chauffage, devient violette vers 250°.

A - ETUDE de Ag_2MoO_4

Le point de fusion congruent de Ag_2MoO_4 se situe à 560°. Au cours du chauffage aucune perte de masse n'est décelable et le spectre de rayons X du produit après fusion est identique à celui de départ.

Dans les mêmes conditions de préparation mais à pH plus acide voisin de 5-6 nous obtenons un précipité dont l'analyse indique qu'il s'agit également du molybdate Ag_2MoO_4. Par contre le diagramme de diffraction X est différent de celui du molybdate obtenu à pH plus basique. Cette phase obtenue à pH acide (que nous appelons phase α) subit à 280° une transition irreversible sans perte de masse. Le spectre X, après transformation est identique à celui de la phase β. Une analyse thermique différentielle effectuée alors montre une fusion congruente à 560°. Le produit de départ préparé à pH 5-6 est donc une variété cristallographique du molybdate d'argent.

Les raies de diffraction X de la phase α (tableau IX) peuvent s'indicer dans un système quadratique avec :

$$a = 8,63 \text{ Å}$$
$$c = 12,0 \text{ Å}$$

La phase β cristallise dans le système cubique (tableau X) a = 9,322 Å paramètre légèrement différent de celui indiqué dans la littérature (29). Nous pouvons résumer les différentes phases de Ag_2MoO_4 par le schéma suivant

$$\alpha \text{ quad} \xrightarrow{280°} \beta \text{ c.f.c.} \xrightarrow{560°} \text{liquide}$$

<u>Remarque</u> : Ag_2MoO_4 est difficile à obtenir en phase pure. A pH voisin de la neutralité, le précipité obtenu contient presque toujours Ag_2MoO_4 décelable par rayons X.

TABLEAUX IX et X

-:-:-:-:-

$Ag_2 Mo O_4$ α Système quadratique a = 8,63 Å b = 12,0 Å				$Ag_2 Mo O_4$ β Système cubique a = 9,322 Å			
h k l	d_{mes} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_o	h k l	d_{mes} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_o
1 1 0	6,10	6,10	5	1 1 1	5,38	5,381	5
2 1 0	3,863	3,859	9	2 2 0	3,295	3,296	25
2 1 2	3,250	3,251	24	3 1 1	2,812	2,811	100
0 0 4	3,000	3,000	100	2 2 2	2,693	2,690	25
3 1 0	2,728	2,729	85	4 0 0	2,330	2,330	18
3 0 2	2,590	2,594	3	3 3 1	2,139	2,319	6
3 1 2	2,483	2,480	7	4 2 2	1,903	1,903	12
2 0 4	2,460	2,460	5	3 3 3	1,793	1,794	38
2 3 0	2,390	2,393	7	4 4 0	1,647	1,648	44
1 1 5	2,236	2,234	15	5 3 1	1,576	1,576	1
4 0 0	2,160	2,160	5	6 2 0	1,474	1,474	3
4 1 0	2,097	2,093	15	5 3 3	1,422	1,422	15
3 3 0 3 1 4	2,026	2,034 2,020	25	6 2 2	1,405	1,405	12
				4 4 4	1,346	1,345	3
3 0 5 4 2 2	1,840	1,843 1,837	10				
4 2 3	1,742	1,740	3				
2 2 6 5 0 2	1,665	1,672 1,660	9				
4 2 4	1,625	1,623	20				
5 0 3	1,584	1,583	24				
4 4 0	1,527	1,526	5				

B - DIAGRAMME d'EQUILIBRE

Les produits de départ sont Ag_2MoO_4 β et MoO_3. Le diagramme est difficile à établir car les effets thermiques lors de la cristallisation eutectique ou paritectique conduisent à des pics étalés dans l'échelle des températures. De plus les accidents thermiques sont tous situés entre 480 et 510°.

Trois paliers sont mis en évidence (fig. 4 et 5). Les points caractéristiques sont les suivants :

TABLEAU XI

	T_1	T_2	E
TEMPERATURE (°C)	510	496	484
Ag_2MoO_4 moles %	35	52	67

Les deux composés définis relatifs aux paliers péritectiques sont $Ag_2Mo_4O_{13}$ et $Ag_2Mo_2O_7$. Ces compositions sont déterminées par étude des diagrammes de diffraction X. La complexité des thermogrammes ne permet pas en effet d'établir avec certitude les diagrammes de Tamman qui caractérisent la composition des phases cristallisant. La richesse en raies des spectres de

TABLEAU XIV

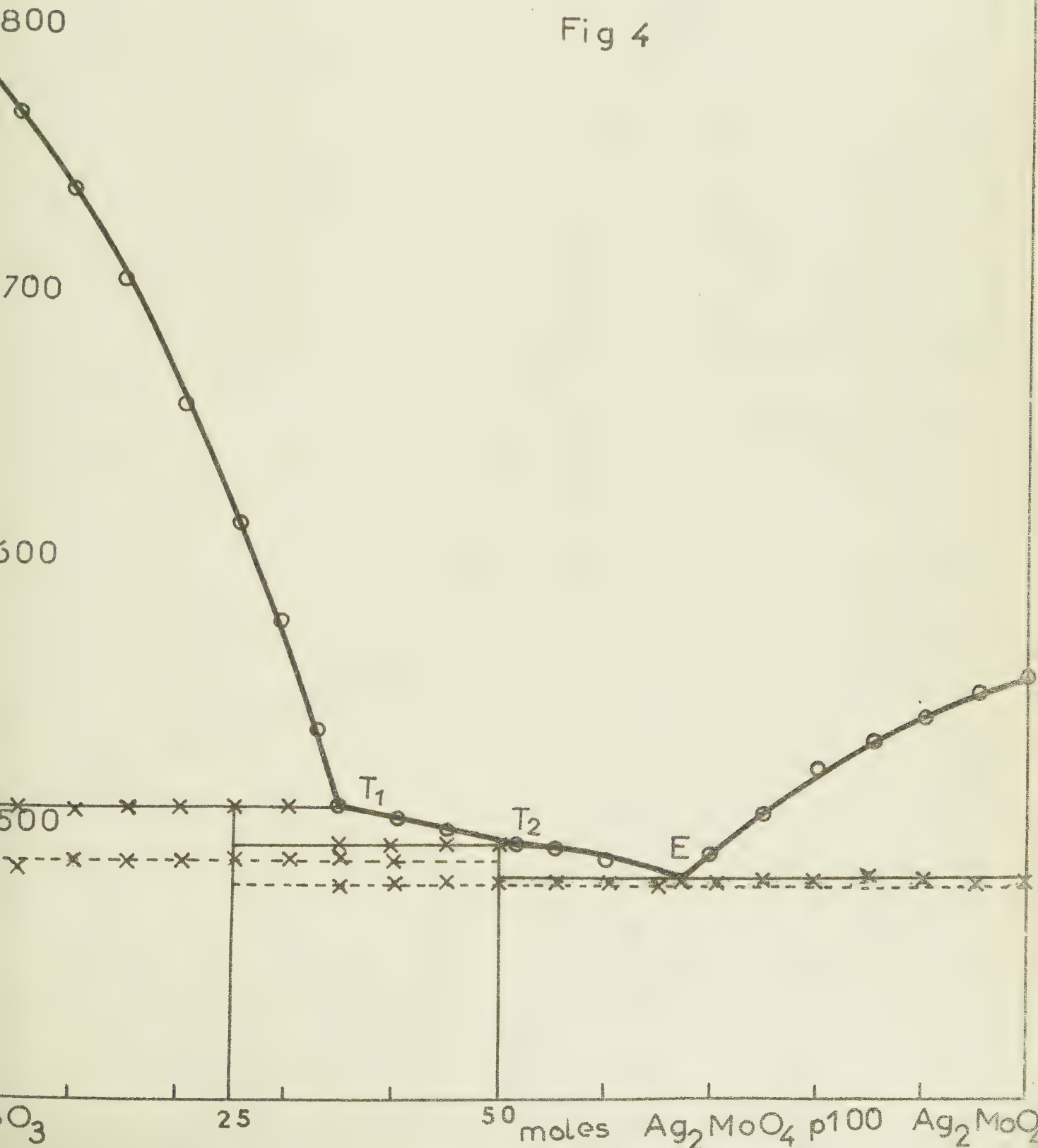
-.-:-:-:

Ag_2MoO_4 (moles %)	TEMPERATURE des ACCIDENTS THERMIQUES (°C) en A.T.D.						PHASES en PRESENCE
	T_a	E	T_b	T_2	T_1	FUSION	
10			490		510	742	$MoO_3 + Ag_2Mo_4O_{13}$
20			490		510	662	"
25			490		510	616	$Ag_2Mo_4O_{13}$
30			490		510	537	$Ag_2Mo_4O_{13} - Ag_2Mo_2O_7$
33,3			490		510	520	"
35	480		490	496	510		"
40	480		490	496		502	"
45	480			496		500	"
50	480			496		(498)	$Ag_2Mo_2O_7$
52	480			496			"
55	480					494	$Ag_2Mo_2O_7 + Ag_2MoO_4$
60	480	484				490	"
65	480	484					"
70		484				495	"
80		484				526	"
90		484				542	"
100						560	Ag_2MoO_4

T_a : Transformation de $Ag_2Mo_2O_7$

T_b : " " $Ag_2Mo_4O_{13}$

Fig 4



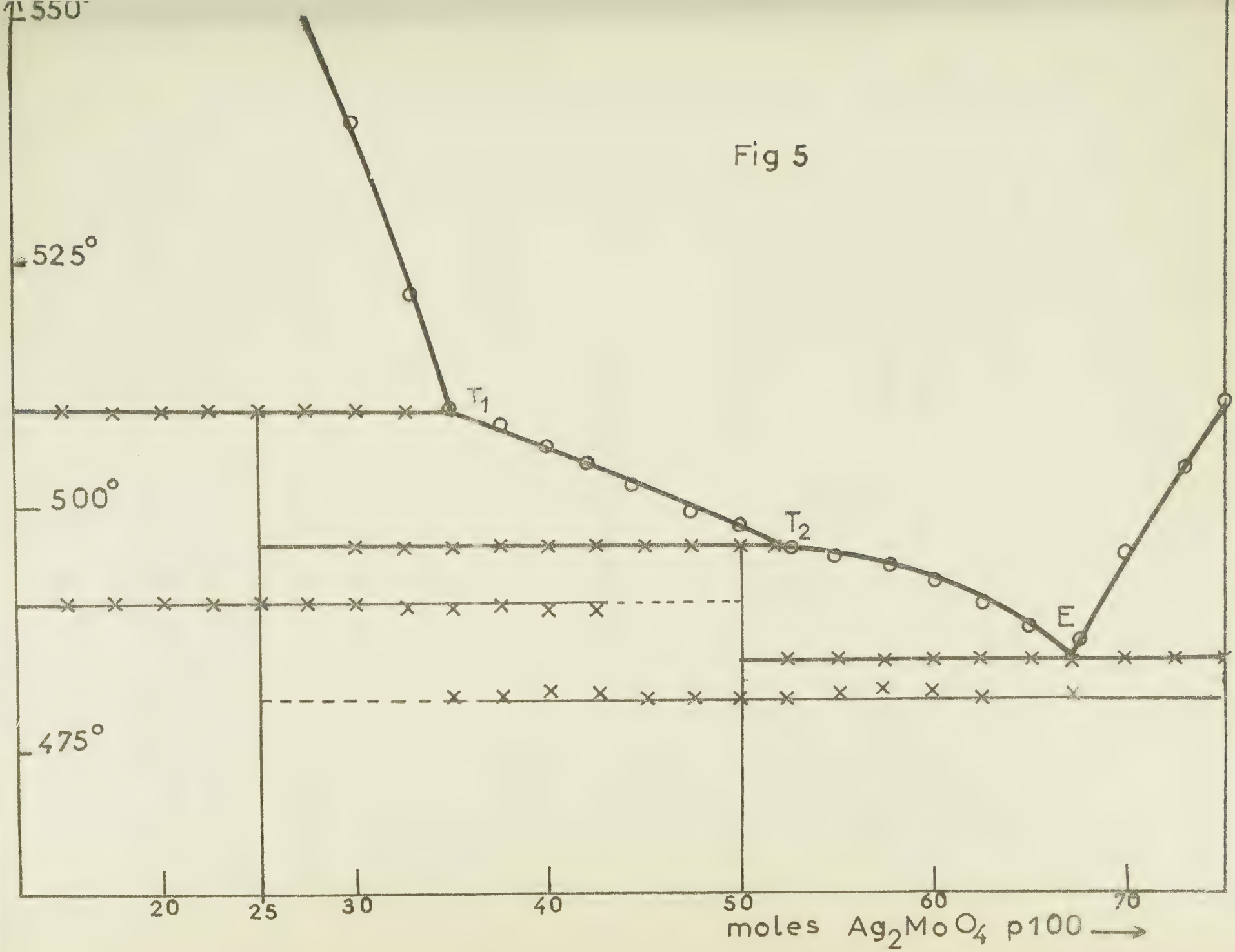


Fig 5

diffraction X de ces deux composés (phases basses températures) tableau XII et XIII et leurs distances inter-réticulaires très proches fait que la précision sur la détermination de la composition de ces deux phases n'est pas très grande (3 à 5 % en moles Ag_2MoO_4 sur le diagramme). Néanmoins nous pouvons affirmer que pour la composition 3 MoO_3- Ag_2MoO_4 nous avons les deux phases en présence et que le spectre est uniquement composé par l'ensemble des raies des spectres de $Ag_2Mo_4O_{13}$ et $Ag_2Mo_2O_7$. Ces deux composés subissent des transitions de phases ; le premier à 490°, le second à 480°.

C - REACTION dans l'ETAT SOLIDE

L'obtention de ces produits se fait par voie sèche suivant les réactions

$$Ag_2MoO_4 + 3\ MoO_3 \xrightarrow{450°} Ag_2Mo_4O_{13}$$

$$Ag_2MoO_4 + \quad MoO_3 \xrightarrow{450°} Ag_2Mo_2O_7$$

Ces réactions sont longues car on ne peut pas dépasser 450°.

Le tableau XIV donne certains résultats obtenus par A.T.D. (le diagramme a été établi en opérant tous les 1 % avec deux ou trois essais pour chacune des concentrations) et les domaines de phases identifiés aux rayons X sur les produits préparés à l'état solide.

TABLEAUX XII et XIII

-:-:-:-:-:-:-:-

$Ag_2Mo_4O_{13}$		$Ag_2Mo_4O_{13}$		$Ag_2Mo_2O_7$		$Ag_2Mo_2O_7$	
d_{mes}(Å)	I/I_o	d_{mes}(Å)	I/I_o	d_{mes}(Å)	I/I_o	d_{mes}(Å)	I/I_o
7,82	16	2,210	4	6,32	17	2,061	8
5,47	11	2,159	5	4,267	5	2,017	6
4,62	12	2,079	10	3,782	9	1,984	6
3,966	10	2,070	9	3,645	10	1,897	12
3,601	15	2,034	9	3,437	23	1,864	7
3,545	18	1,967	36	3,312	15	1,850	12
3,504	18	1,894	16	3,151	100	1,833	12
3,399	15	1,868	33	3,072	51	1,816	9
3,300	87	1,845	28	2,957	13	1,799	4
3,218	100	1,772	8	2,803	32	1,786	5
3,097	90	1,748	10	2,752	47	1,773	5
2,938	80	1,717	10	2,720	47	1,748	15
2,744	50	1,612	11	2,513	18	1,732	15
2,490	29	1,576	10	2,371	22	1,714	15
2,402	9	1,569	10	2,285	8	1,685	18
2,330	5	1,555	19	2,274	5	1,646	10
2,307	5	1,536	14	2,159	5	1,569	17
2,252	5			2,135	5		
				2,097	32		

Remarque : CAILLET (31) étudiant le système MoO_3 - Na_2MoO_4 n'identifie que les deux molybdates : $Na_2Mo_4O_{13}$ et $Na_2Mo_2O_7$. Une composition analogue se retrouve donc quant aux sels d'argent. Il faut néanmoins rappeler que les molybdates du type $M_2Mo_3O_{10}$ ont été signalés par HOERMANN (32) en 1928 qui ne les a d'ailleurs pas identifiés par radiocristallographie.

Le tableau XV résume quelques résultats :

TABLEAU XV

M = Li, Na, K	Composés signalés par HOERMANN (32)		Composés signalés par CAILLET (31)
Li	$Li_2Mo_4O_{13}$	fusion incongruente	
	$Li_2Mo_3O_{10}$	"	
	$Li_2Mo_2O_7$	"	
Na	$Na_2Mo_4O_{13}$	fusion incongruente	$Na_2Mo_4O_{13}$
	$Na_2Mo_3O_{10}$	"	
	$Na_2Mo_2O_7$	fusion congruente	$Na_2Mo_2O_7$
K	$K_2Mo_3O_{10}$	fusion congruente	$K_2Mo_4O_{13}$ $K_2Mo_3O_{10}$ $K_2Mo_2O_7$

Les composés de la forme $M_2Mo_3O_{10}$ sont stables si M = K, Rb, Cs. GATEHOUSE (33) a déterminé la structure de $K_2Mo_3O_{10}$:

Système monoclinique groupe spatial $C_{2/c}$ = 98°50'

a = 13,902 Å
b = 7,914 Å
c = 8,845 Å

Il a montré que les entourages du molybdène étaient de deux types : octaèdre de MoO_6 déformés et pyramide à base carrée MoO_5 ayant en commun des côtés pour former des chaînes infinies parallèle à l'axe C. C'est la première fois qu'un entourage à cinq coordinats pour le molybdène (VI) est trouvé d'une manière irréfutable.

En effet dans les types $M^I_2MoO_4$ on trouve des groupes tétraédiques MoO_4 (Na_2MoO_4, Na_2WO_4, Ag_2MoO_4 sont des spinelles, Li_2MoO_4 a une structure phénacite) (35)(36)(37)(38) alors que dans $Na_2Mo_2O_7$ (système orthorhombique) existe des groupes infinis d'ion $Mo_2O_7^{2-}$ formés par des tétraèdes MoO_4 ayant deux oxygènes en commun avec une chaîne d'octaèdres MoO_6 (39)(40).

Les molybdates de Rubidium et de Caesium $Rb_2Mo_3O_{10}$ et $Cs_2Mo_3O_{10}$ sont isotypes de $K_3Mo_3O_{10}$.

GATEHOUSE et Coll. (33) pensent que pour le cas du Lithium et du Sodium les phases $Li_2Mo_3O_{10}$ et $Na_2Mo_3O_{10}$ si elles existent, ce qui est contesté (31), étant à fusion incongruente ne forment pas de composé cristallin stable.

Ils émettent l'hypothèse que la stabilité pour de tels composés apparaît pour une certaine taille de rayon ionique se situant entre le Sodium et le Potassium (0,95 - 1,33 Å selon PAULING pour un coordinat à six) et que le rayon ionique de Ag^+ étant égal à 1,26 Å le composé $Ag_2Mo_3O_{10}$ existe.

Ceci est en fait en désaccord avec ce que nous avons trouvé mais une publication ultérieure de GATEHOUSE (34) sur ce présumé composé lui attribue une composition diffèrente : $Ag_6Mo_{10}O_{33}$ (dans le système MoO_3 - Ag_2MoO_4 = 30 % Ag_2MoO_4) et une structure diffèrente de celle des molybdates alcalins $M_2Mo_3O_{10}$ (M = K, Rb, Cs) qui est la suivante :

système triclinique Groupe Spatial P_1 Z = 1

a = 7,59 Å	α = 82,6°
b = 8,38 Å	β = 102,9°
c = 11,42 Å	γ = 106,4°

La diffèrence vient de ce que l'argent n'étant pas un véritable métal alcalin d'autres facteurs que le rayon ionique interviennent dans la formation des composés et la nature de leur structure.

De plus l'examen du diagramme montre que les composés de l'argent comme ceux du Lithium ou du Sodium sont à fusion incongruente ce qui pose des problèmes pour l'obtention de monocristaux. Pensant que le "composé" $Ag_2Mo_3O_{10}$ était à fusion congruente comme pour celui

au Potassium. GATEHOUSE et Coll. (33) ont porté à fusion un mélange de Ag_2MoO_4 et MoO_3 dans le rapport 1 : 2. Ils étaient en réalité bien placés pour obtenir des monocristaux de la phase $Ag_2Mo_4O_{13}$ ou bien de la limite d'une solution solide autour de cette composition ; limite répondant à la formule globale $Ag_6Mo_{10}O_{33}$ du côté de la partie riche en Ag_2MoO_4 ; ce qui est très vraisemblable car il suffit d'admettre un domaine correspondant à 5 % en moles de Ag_2MoO_4.

V - SYSTEME WO_3 - Ag_2WO_4

-:-:-:-:-:-:-:-

Comme pour le système précédent l'instabilité de l'oxyde d'argent nous a contraint à limiter notre étude à la même partie du diagramme. Le tungstate d'argent est préparé comme précédemment pour le molybdate mais à pH plus acide nous n'avons pas mis en évidence une variété cristallographique différente comme c'est le cas pour Ag_2MoO_4.

A - DIAGRAMME d'EQUILIBRE

Le diagramme thermique est tracé par A.T.D. à l'échauffement à partir des mixtes ayant préalablement réagi par chauffage à 650° pendant 48 h. Comme pour le système MoO_3 - ZnO nous n'avons pu tenir compte que des résultats fournis par les premiers chauffages sur ces échantillons car les équilibres correspondant aux paliers péritectiques sont toujours très partiellement irréversibles au cours du refroidissement. Il y a donc apparition d'accidents ne correspondant pas à la concentration initiale. Un recuit ne donne pas de très bons résultats car on ne peut pas sortir le mixte déjà fondu du creuset pour le rebroyer et le recuire. La non reversibilité pour les équilibres dans ce système est beaucoup plus marquée que celle observée pour MoO_3 - Ag_2MoO_4 ce qui a compliqué d'autant

la tâche. Par contre les paliers sont plus espacés dans l'échelle des températures. Trois paliers sont mis en évidence (fig.6). Les points caractéristiques sont les suivants :

TABLEAU XVI

	T_1	T_2	E
TEMPERATURE (°C)	720	686	590
Ag_2WO_4 moles %	56	60	85

Les deux composés définis relatifs aux paliers péritectiques sont $Ag_2W_4O_{13}$ et $Ag_2W_2O_7$. Ce système est analogue au système MoO_3 - Ag_2MoO_4 mais ne manifeste aucune transformation allotropique. Dans ce cas aussi la richesse en raies des spectres de diffraction X de ces deux composés (tableaux XVII, XVIII) ne permet pas de déterminer avec plus de précision la composition des deux phases mais l'écart plus important dans l'échelle des températures est un aide précieux car on peut noter (tableau XIX) qu'à 27,5 moles Ag_2WO_4 % un pic relatif à T_2 est apparu ce qui permet de penser qu'une des phases est bien $Ag_2W_4O_{13}$ ce qui n'a pu être affirmé aussi nettement pour $Ag_2Mo_4O_{13}$.

En ce qui concerne $Ag_2W_2O_7$ la précision est moindre puisque le pic correspondant à l'eutectique n'apparaît qu'à 60 % de Ag_2WO_4.

TABLEAU XIX

-:-:-:-:

Ag_2WO_4 (moles %)	TEMPERATURES des ACCIDENTS THERMIQUES (°C) par A.T.D.				PHASES en PRESENCE
	E	T_2	T_1	FUSION	
12,5			720		$WO_3 + Ag_2W_4O_{13}$
15			720		"
20			720	1000	"
25			720	970	$Ag_2W_4O_{13}$
27,5		686	720	946	"
30		686	720	928	$Ag_2W_4O_{13} + Ag_2W_2O_7$
35		686	720	900	"
40		686	720	858	"
45		686	720	817	"
50		686	720	780	$Ag_2W_2O_7$
60	590	686		700	$Ag_2W_2O_7 + Ag_2WO_4$
70	590			648	"
80	590			610	"
85	590				"
90	590			600	"
100				610	Ag_2WO_4

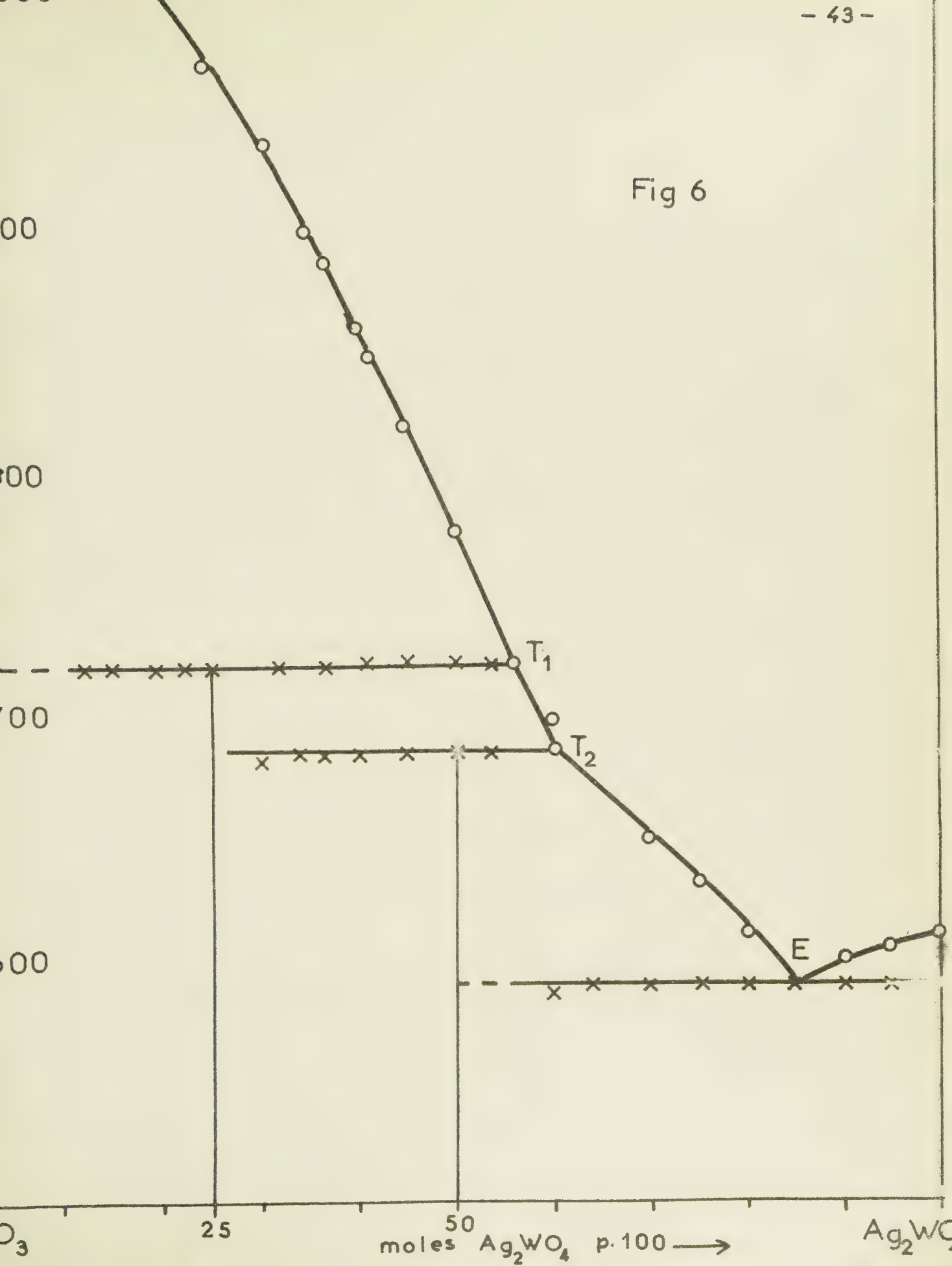


Fig 6
00
00
700
00
T_1
T_2
E
O_3
25
50
moles Ag_2WO_4 p. 100 ⟶
Ag_2WO

Nous n'avons pas tracé les diagrammes de TAMANN, car les équilibres n'étant pas entièrement réversibles, il aurait fallu opérer par A.T.S. avec de longs recuits.

Les composés formés sont identiques, quant à leur composition à ceux trouvés par HOERMANN(32) en ce qui concerne les binaires Li_2WO_4- WO_3 et Na_2WO_4- WO_3 qui ne trouve un composé $M^I_2W_3O_{10}$ que pour le Potassium. Les aspects des diagrammes sont d'ailleurs très analogues. CAILLET (31) met aussi en évidence dans le système Na_2WO_4- WO_3 les deux mêmes composés (di et tétramolybdate).

B - RÉACTION dans L'ÉTAT SOLIDE

Les deux composés sont préparés suivant la méthode générale. La réaction est totale à 650° après 48 h de chauffage.

$$Ag_2WO_4 + 3\ WO_3 \xrightarrow{650°} Ag_2W_4O_{13}$$

$$Ag_2WO_4 + \quad WO_3 \xrightarrow{650°} Ag_2W_2O_7$$

Le tableau XIX résume les résultats obtenus pour différentes concentrations par analyse radiocristallographique.

TABLEAUX XVII et XVIII

-:-:-:-:-:-:-:-:

$Ag_2W_4O_{13}$				$Ag_2W_2O_7$			
d_{mes}(Å)	I/I_o	d_{mes}(Å)	I/I_o	d_{mes}(Å)	I/I_o	d_{mes}(Å)	I/I_o
6,37	13	1,754	16	6,52	13	1,783	9
5,30	5	1,729	9	5,77	10	1,729	20
4,073	32	1,691	16	4,55	6	1,720	20
3,831	55	1,622	27	3,705	6	1,665	13
3,607	25	1,597	12	3,288	100	1,649	36
3,386	100	1,579	6	3,087	22	1,589	5
3,195	85	1,555	8	2,986	29	1,555	8
2,928	39	1,540	13	2,970	25	1,533	10
2,803	50	1,531	11	2,919	39	1,518	8
2,709	75	1,504	10	2,824	29	1,453	9
2,683	26	1,495	12	2,756	29	1,433	6
2,543	8	1,443	6	2,673	3	1,386	6
2,484	6			2,600	3	1,376	6
2,427	4			2,520	17	1,351	5
2,372	5			2,466	13	1,325	8
2,313	5			2,403	8	1,310	23
2,199	15			2,307	6	1,307	18
2,125	15			2,285	6		
2,079	21			2,268	6		
2,007	8			2,184	22		
1,963	5			2,050	2		
1,914	48			2,003	7		
1,879	15			1,947	15		
1,872	15			1,932	16		
1,802	15			1,890	5		
1,792	16			1,852	5		
1,786	17			1,806	5		

VI - SYSTEME WO_3 - CuO

-:-:-:-:-:-:-

Les études concernant les tungstates des différents métaux ont été extrêmement nombreuses en raison de leurs propriétés physiques très intéressantes (47)(52). En effet de nombreux tungstates donnent naissance à des structures pérovskites qui ont été étudiées tant du point de vue électrique que magnétique (41)(44)(46)(49)(50)(51)(53)(54).

Les tungstates forment aussi facilement des bronzes et avec le Cuivre de nombreuses phases furent obtenues (43)(45)(48)(55). Néanmoins il n'était nulle part fait mention de composé autre que $CuWO_4$ dans le système WO_3 - CuO.

Voulant savoir s'il y avait analogie avec le système MoO_3 - CuO nous avons entrepris l'étude de ce système en opérant uniquement dans l'état solide. Diverses concentrations ont été chauffées à des températures allant de 800 à 850° pendant des durées de 24 à 72 h. A ces températures il n'y a aucune décomposition de CuO ce qui a été vérifié par thermogravimètrie et les réactions sont complètes. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XX.

TABLEAU XX

CuO (moles %)	PHASES en PRESENCE	CuO (moles %)	PHASES en PRESENCE
0	WO_3	55	$CuWO_4 + Cu_3WO_6$
3	$WO_3 - CuWO_4$	60	"
10	"	70	"
20	"	75	Cu_3WO_6
30	"	80	$Cu_3WO_6 + CuO$
40	"	90	"
50	$CuWO_4$	100	CuO

En plus du composé $CuWO_4$ qui est bien connu (42) et qui a la structure suivante :

Système monoclinique

a = 4,69 Å
b = 4,88 Å
c = 5,82 Å

$\beta = 88°$

on a trouvé un autre composé répondant à la formule Cu_3WO_6. Le spectre de diffraction X est riche en raies et les distances interréticulaires sont données dans le tableau XXI. Cette composition était prévisible car pour de nombreux autres métaux divalents cette phase existe (41). Les structures selon la nature de l'ion divalent, ou du couple, car de nombreux composés répondent à cette formule, sont du type pérovskite ou du type $(NH_4)_3FeF_6$.

TABLEAU XXI

-:-:-:-

Cu_3WO_6			
d_{mes} (Å)	I/I_o	d_{mes} (Å)	I/I_o
5,682	40	1,886	11
4,924	7	1,821	36
4,414	60	1,790	28
4,012	12	1,731	8
3,463	4	1,657	13
3,276	2	1,633	9
3,110	1	1,611	8
2,957	14	1,590	45
2,720	100	1,550	5
2,623	86	1,530	14
2,453	35	1,460	25
2,384	6	1,445	20
2,322	38	1,404	8
2,191	10	1,372	8
2,140	4	1,359	9
2,090	16	1,346	9
1,959	2	1,335	19
1,928	1		

VII - SYSTEME MoO_3 - WO_3 - CuO (fig. 7)

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Les résultats concernant ce ternaire ont été mis en évidence par étude radiocristallographique effectuée sur les produits résultants de réactions dans l'état solide à une température de 800°. Nous voulions savoir s'il existait d'autres composés que ceux déjà signalés pour les binaires CuO-MoO_3 et CuO-WO_3 (il n'y a pas de composés dans le système MoO_3- WO_3 (68). Nous n'en avons pas trouvé c'est pourquoi nous n'avons effectué qu'un nombre limité d'essais dont les résultats sont consignés dans le tableau XXII.

A 800° la cristallisation n'est pas excellante et comme les spectres des diverses phases sont riches en raies il est très difficile de noter le début d'apparition de certaines d'entre elles.

Nous ne présentons ici que des résultats très partiels

A - SYSTEME MoO_3 - WO_3

Une solution solide $(Mo_{1-x}W_x)O_3$ existe avec x variant pratiquement de 0 à 1 , son spectre X, se modifiant lorsque la proportion relative Mo/W varie.

TABLEAU XXII

-:-:-:-:-

N° de la PREPARATION	CuO	WO_3	MoO_3	PHASES en PRESENCE
1	10	10	80	F
2	15	5	80	F
3	20	20	60	F
4	30	10	60	A + F
5	25	25	50	F +(D)
6	37,5	12,5	50	A + F
7	10	45	45	F + D
8	20	40	40	F + D
9	33,3	33,3	33,3	F + D
10	45	15	40	D
12	25	50	25	F + D
14	20	60	20	F + D
17	10	80	10	F + D
18	30	60	10	F + D
19	40	50	10	F + D
20	45	45	10	F + D
23	50	16,7	33,3	D
24	50	25	25	D
25	50	33,3	16,7	D
11	52,5	17,5	30	D +(B+E)
13	55	22,5	22,5	D +(B+E)
15	66,5	16,75	16,75	(D)+ B+E
16	69,5	15,25	15,25	B + E
21	67,5	22,5	10	B + E
22	80	10	10	B + E + C

A = $CuMoO_4$

B = $(Cu_2\text{-}MoO_5\text{-}Cu_3Mo_2O_9$

C = CuO

D = $CuWO_4$

E = Cu_3WO_6

F = $(Mo_{1-x}W_x)O_3$

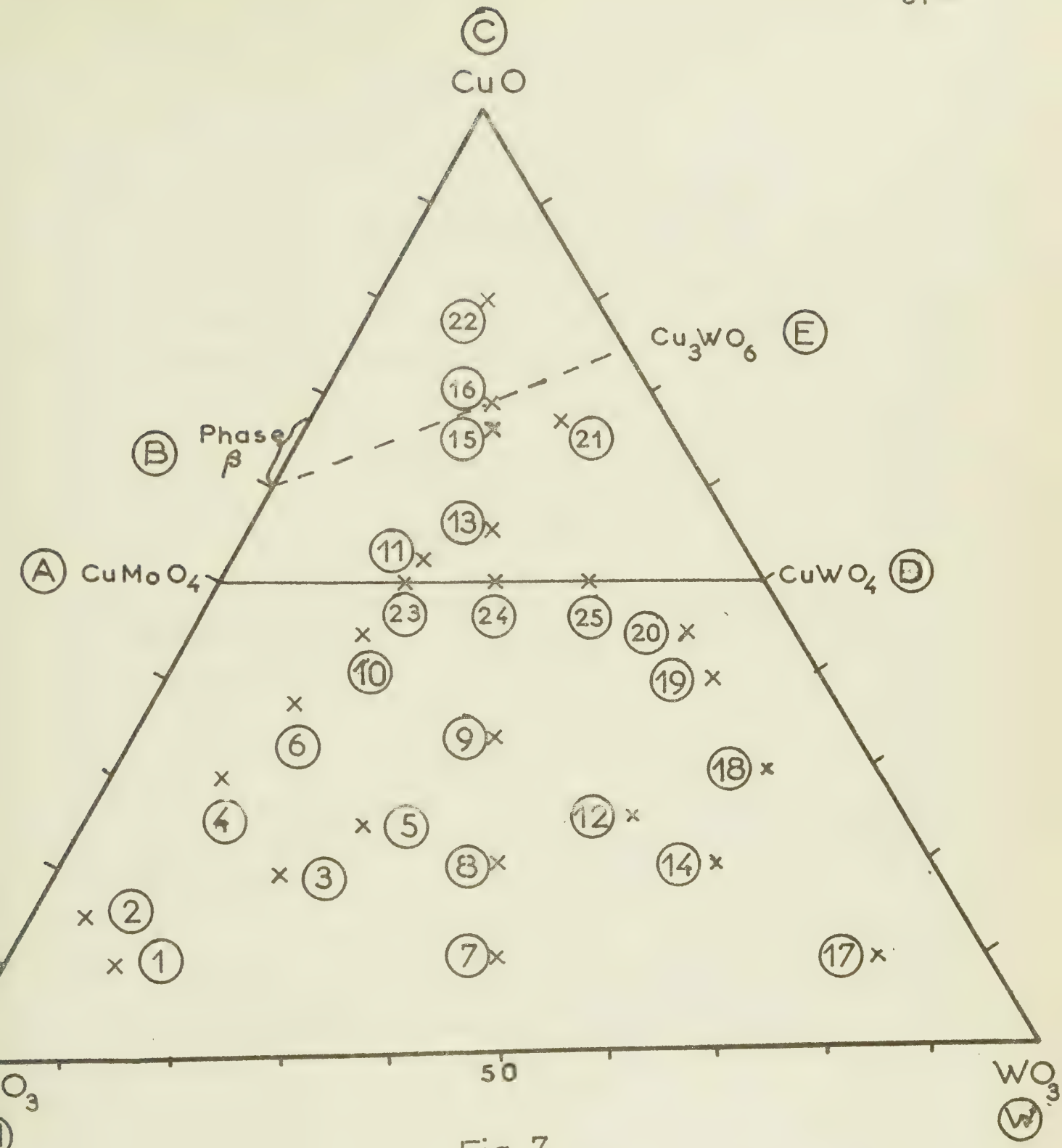

C
CuO
Cu_3WO_6
E
Phase β
B
A
$CuMoO_4$
$CuWO_4$
D
50
WO_3
W
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

Fig 7

B - SYSTEME $CuMoO_4$ - $CuWO_4$ (ligne A.D)

De 33,3 à 100 % en $CuWO_4$ seul son spectre apparaît. Nous n'observons pas de déplacement des raies, mais il s'agit très certainement d'une solution solide.

C - SYSTEME MoO_3 - WO_3 - xCuO

1) $x \leq 0,5$ (partie MADW)

Les deux phases $CuWO_4$ et $(Mo_{1-x}W_x)\ O_3$ ont une présence dominante dans cette partie car $CuMoO_4$ n'apparaît qu'au voisinage du segment MA.

2) $0,5 \leq x \leq 1$

On retrouve 3 CuO,WO_3 et la phase β en présence de $CuWO_4$ ou CuO selon que l'on se trouve entre les lignes AD et BE ou dans le triangle CBE.

Pour délimiter parfaitement les domaines d'existence une étude très détaillée est nécessaire mais nous n'en avions pas fait l'objet de notre recherche.

CHAPITRE II

-:-:-:-:

ETUDE des PHASES

$M\ Ln_4\ Mo_3\ O_{16}$ (M = Cd, Pb)

$M\ Ln_6\ Mo_4\ O_{22}$ (M = Ca, Sr, Pb)

et de quelques substitutions

PARTIE I - PREPARATION des PHASES

I - SYSTEMES $Ln_2 Mo O_6$ - $M Mo O_4$

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

A - INTRODUCTION

L'étude de ce système entrait dans un cadre plus général à savoir une recherche dans l'état solide sur les phases pouvant exister dans les ternaires $Ln_2 O_3$ - $Mo O_3$ - $M O$. La mise en évidence d'une nouvelle série de composés nous a fourni un travail suffisamment important et intéressant pour limiter nos ambitions à ce domaine.

La préparation des produits de départ est décrite dans le chapitre III. Par chauffage entre 900° et 1350° de $Ln_2 Mo O_6$ et $M Mo O_4$ en proportion pouvant varier de 3/1 à 2/1 suivant la nature de M^{2+} on obtient des phases cristallisant toutes dans le système cubique type $Ca F_2$ (en réalité dérivé du type $Ca F_2$ comme nous le verrons par la suite).

Le tableau XXIII rassemble les résultats concernant les conditions de préparation, la couleur, le paramètre, la formule moléculaire globale ainsi que le nombre de molécules par maille Z des divers produits préparés. Ces produits sont groupés par rapport à M^{2+}.

B - CONDITIONS de PREPARATION. DOMAINE d'EXISTENCE

Les principaux essais concernant l'étude des domaines d'existence ont eu lieu avec les composés du Lanthane car il est le seul à réunir les deux conditions suivantes : il donne toute la gamme des composés et leurs spectres de diffraction (avec Cu K α_1) sont très lisibles.

a) $CdMoO_4$

Avec $CdMoO_4$ on obtient une phase pure par chauffage pendant 24 h à 950° d'un mélange Ln_2MoO_6 / $CdMoO_4$ dans le rapport 2/1 (Ln = La $\longrightarrow$ Yb, Y). La composition est très stricte car si l'on s'écarte de 1 % seulement la phase en excès est décelable aux rayons X. Pour être plus précis disons que la phase pure pour le Lanthane est obtenue avec 66,7 % $\leqslant La_2MoO_6 \leqslant$ 68 % alors qu'avec Er, Tm, Yb, Y il faut Ln_2MoO_6 = 66 %.

La différence est très faible mais pour l'examen des spectres de rayons X et surtout l'étude des raies très faibles il est nécessaire de se placer dans ces conditions en pourcentage pour avoir des phases pures. Toutefois nous ne ferons par la suite aucune différence entre ces différents composés auxquels nous attribuerons la formule moléculaire $CdLn_4Mo_3O_{16}$

Nous n'avons pas obtenu de composés avec Lu_2MoO_6.

b) $CaMoO_4$

Avec ce molybdate les phases fluorines sont obtenues pures dans un domaine de concentration différent de celui qui précède à

savoir : 70 % $\leqslant Ln_2 Mo O_6 \leqslant$ 75 %. Seuls La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd donnent des composés avec $Ca Mo O_4$. La température nécessaire à la réaction est plus élevée que dans le cas du Cadmium. En effet pour le composé au Lanthane elle est de 1250° pendant 2 jours et de 1350° pendant 3 jours pour celui au Gadolinium. La température est très importante car il faut franchir un seuil élevé pour qu'il y ait réaction mais ne pas dépasser cette température de plus de 50° sans quoi les pastilles obtenues présentent une couleur brune signe d'un début de décomposition.

Comme tous les composés étudiés dans cette série sont préparés dans le rapport 3 $Ln_2 Mo O_6$ / $Ca Mo O_4$ nous leur attribuerons toujours la formule moléculaire globale : $Ca Ln_6 Mo_4 O_{22}$.

c) $Sr Mo O_4$

Le domaine d'existence de la phase obtenue et la température de préparation sont identiques à ceux de $Ca Mo O_4$. Le nombre de composés est un peu plus restreint puisqu'il n'en existe pas avec le Gadolinium.

d) $Pb Mo O_4$

La phase fluorine s'obtient pure des pourcentages en $La_2 Mo O_6$ compris entre 66 et 75 %. La réaction a lieu par chauffage à 950° pendant 24 h. Il semble que dans le cas du plomb le domaine d'existence soit plus étendu que pour les autres cations. Le nombre de composés obtenus est égal à ceux préparés avec le Strontium.

Les essais avec d'autres molybdates tels ceux de Nickel, Cuivre Zinc et Baryum se sont révélés négatifs. Par contre si l'on prend des

tungstates comme ceux de Calcium, Strontium et Plomb on obtient dans les mêmes conditions que précédemment suivant l'ion M^{2+} des phases cubiques type fluorine.

C - CONCLUSION

Une constatation importante apparait dès maintenant : pour qu'il y ait formation d'une phase type $Ca\ F_2$ entre les molybdates de terres rares, dont nous reparlerons de la structure (57)(58) par la suite, et les molybdates ou tungstates $M\ Mo\ O_4$ ou $M\ W\ O_4$ dans les conditions décrites ci-dessus il faut que ceux-ci soient du type Scheelite. En effet les molybdates de Ni, Cu, Zn, ne sont pas du type Scheelite et ne réagissent pas. Alors que $Cd\ Mo\ O_4$ donnent des composés avec tous les molybdates $Ln_2\ Mo\ O_6$ (sauf pour Lu) $Cd\ W\ O_4$ lui n'en donne pas car sa structure est monoclinique. Les tungstates de Ca, Sr, Pb étant eux du type Scheelite donnent des composés. En ce qui concerne $Ba\ Mo\ O_4$ et $Ba\ W\ O_4$ pourtant du type Scheelite nous n'avons pas pu obtenir de composé pour une autre raison : Ba^{2+} est un ion trop volumineux pour les sites.

II - SUBSTITUTIONS

-:-:-:-:-

A - INTRODUCTION

Le remplacement de la phase Scheelite $M\ Mo\ O_4$ par $(M'_{0,5}\ Ln_{0,5})\ M''_{0}\ O_4$ où :

M' = Li, Na, K

M'' = Mo, W

est possible à condition que cette phase soit du type Scheelite ce qui a déjà été tres étudié (4)(5)(61)(62)(63). Si l'on prend le composé type $(Na_{0,5}\ Ln_{0,5})\ Mo\ O_4$ on obtient des composés que pour (Ln = Gd ⟶ Lu, Y) avec $La_2\ Mo\ O_6$, $Pr_2\ Mo\ O_6$ et $Nd_2\ Mo\ O_6$. Nous ne développerons pas plus les résultats obtenus car ils font partie d'un travail actuellement en cours (60).

B - SYSTEMES $M'F-Ln_2\ O_3-Mo\ O_3$ (M' = Li, Na, K)

La réaction entre $Ln_2\ Mo\ O_6$, et $M'F$ et $Mo\ O_3$ conduit également à une phase fluorine. Par rapport aux premiers systèmes l'oxyde $M\ O$ est donc remplacé par un fluorure $M'F$.

Conditions de Préparation - Domaine d'existence

Les phases $M'Ln_4\ Mo_3\ O_{15}\ F$ ont été préparées suivant la proportion $M'F + Mo\ O_3 + 2\ Ln_2\ Mo\ O_6$ qui est celle des composés type

$Cd\ La_4\ Mo_3\ O_{16}$. Les phases sont obtenues pures par chauffage entre 700° et 900° sous azote sec ou entre 700° et 800° sous vide sauf pour le Praséodyme où l'on doit opérer sous vide sans que la température dépasse 700° (Tableau XXIII). Aucune perte de masse n'a été constatée.

Nous n'avons pas obtenus de produits avec le Samarium alors qu'avec l'Europium seuls Li F et Na F réagissent.

C - CONCLUSION

Jusqu'à présent la phase réagissant avec $Ln_2\ Mo\ O_6$ devait être du type Scheelite. Dans le cas des fluorures on peut donc supposer l'existence d'une phase intermédiaire de formule $M'\ Mo\ O_3\ F$ et de structure type Scheelite. Une étude plus approfondie reste à entreprendre.

TABLEAU XXIII

COMPOSE RMULE MOLECULAIRE	TEMPERATURE de PREPARATION DUREE	COULEUR	PARAMETRE a(Å) de la MAILLE OCTUPLE	REMARQUES
2+ Z = 4				
d $La_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 24 h	gris - blanc	11,114	
d $Ce_4 Mo_3 O_{16}$	900° - 24 h	noir	11,070	Le Cérium est sous forme de Ce^{4+}
d $Pr_4 Mo_3 O_{16}$	1000° - 12 h	jaune - clair	11,031	
d $Nd_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 24 h	bleu - clair	10,96	
d $Sm_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 24 h	jaune - clair	10,894	
d $Eu_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 48 h	crème	10,85	Le produit est très mal cristallisé
d $Gd_4 Mo_3 O_{16}$	1000° - 48 h	blanc	10,835	
d $Tb_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 12 h	vert - sombre	10,788	Préparé en ampoule sallée
d $Dy_4 Mo_3 O_{16}$	1000° - 24 h	crème	10,746	
d $Ho_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 60 h	gris - crème	10,726	
d $Er_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 60 h	rose	10,690	Ce produit possède une cristallisation excellente
d $Tm_4 Mo_3 O_{16}$	1000° - 24 h	jaune - vert Très pâle	10,650	
d $Yb_4 Mo_3 O_{16}$	1000° - 24 h	crème - pâle	10,624	
d $Y_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 72 h	blanc	10,716	
2+ Z = 2,91				
$La_6 Mo_4 O_{22}$	1250° - 48 h	crème	11,21	
$La_6 Mo_3 W O_{22}$	1250° - 48 h	crème	11,22	
$Pr_6 Mo_4 O_{22}$	1300° - 18 h	jaune - orangé	11,08	
$Nd_6 Mo_4 O_{22}$	1250° - 48 h	bleu	11,003	
$Nd_6 Mo_3 W O_{22}$	1250° - 48 h	jaune	11,008	
$Sm_6 Mo_4 O_{22}$	1300° - 48 h	jaune	10,916	
$Gd_6 Mo_4 O_{22}$	1350° - 24 h	jaune	10,842	
$Gd_6 Mo_3 W O_{22}$	1350° - 24 h	jaune	10,845	Les produits avec l'Europium ont été obtenus mais la très mauvaise cristallisation ne permet pas de proposer un paramètre très précis.
$Eu_6 Mo_4 O_{22}$	1300° - 48 h	jaune	10,76 - 10,78	
$Eu_6 Mo_3 W O_{22}$	1300° - 48 h	jaune	10,79 - 10,80	

TABLEAU XXIII (suite)

COMPOSE RMULE MOLECULAIRE	TEMPERATURE de PREPARATION DUREE	COULEUR	PARAMETRE a(Å) de la MAILLE OCTUPLE	REMARQUES
2+ Z = 2,91				
r $La_6 Mo_4 O_{22}$	1250° - 48 h	jaune	11,26	
r $La_6 Mo_3 W O_{22}$	1250° - 48 h	jaune	11,29	
r $Pr_6 Mo_4 O_{22}$	1300° - 18 h	jaune - orangé	11,11	
r $Nd_6 Mo_4 O_{22}$	1300° - 48 h	bleu - violet	11,048	
r $Nd_6 Mo_3 W O_{22}$	1300° - 48 h	bleu - violet	11,044	
r $Sm_6 Mo_4 O_{22}$	1300° - 48 h	jaune	10,950	
r $Eu_6 Mo_4 O_{22}$	1200° - 40 h 1350° - 24 h	jaune	10,78 - 10,80	Ces 2 produits n'ont pas pu être obtenus en phase très pure. Leur paramètre est identique à celui des produits au calciu
r $Eu_6 Mo_3 W O_{22}$	1200° - 40 h 1350° - 24 h	jaune	10,78 - 10,80	
2+ Z = 4				
o $La_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 24 h	jaune - vif	11,291	
o $Pr_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 24 h	jaune - vif	11,14	
o $Nd_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 24 h	vert	11,090	
o $Sm_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 60 h	jaune - vif	11,018	
o $Eu_4 Mo_3 O_{16}$	950° - 60 h	jaune - vif	10,83	
o $Eu_4 Mo_2 W O_{16}$	1000° - 12 h	jaune - vif	10,79 - 10,80	
Y^{3+} Z = 2,91				
$_{0,5}Y_{0,5})La_6Mo_4O_{22}$	1080° - 72 h 1130° - 24 h	blanc	11,216	Ces composés font partie d'une série importante (60)
$_{0,5}Y_{0,5})La_6Mo_3WO_{22}$	1080° - 72 h 1170° - 48 h	blanc	11,204	

TABLEAU XXIII (suite)

COMPOSE RMULE MOLECULAIRE	TEMPERATURE de PREPARATION DUREE	COULEUR	PARAMETRE a(Å) de la MAILLE OCTUPLE	REMARQUES
F Z = 4				
i $La_4 Mo_3 O_{15} F$	700° - 24 h	blanc	11,246	Sous azote
i $Pr_4 Mo_3 O_{15} F$	600° - 16 h 700° - 4 h	jaune - pâle	11,086	Sous vide
i $Nd_4 Mo_3 O_{15} F$	600° - 4 h 700° - 20 h	bleu - violet	11,05	Sous azote
i $Eu_4 Mo_3 O_{15} F$	600° - 4 h 700° - 20 h	blanc	10,98	Sous azote
F Z = 4				
a $La_4 Mo_3 O_{15} F$	700° - 48 h 900° - 24 h	blanc blanc	11,27 11,32	Sous azote
a $Pr_4 Mo_3 O_{15} F$	600° - 4 h 700° - 14 h	jaune	11,09	Sous vide
a $Nd_4 Mo_3 O_{15} F$	700° - 48 h 900° - 24 h	bleu - violet	11,032 11,09	Sous azote
a $Eu_4 Mo_3 O_{15} F$	700° - 48 h	blanc - crème	10,903	Sous azote
F Z = 4				
$La_4 Mo_3 O_{15} F$	500° - 24 h 800° - 4 h	blanc	11,333	Sous azote
$Pr_4 Mo_3 O_{15} F$	600° - 12 h 700° - 8 h	vert - sombre	11,17	Sous vide
$Nd_4 Mo_3 O_{15} F$	500° - 24 h 800° - 6 h	bleu	11,105	Sous azote

III - COMPOSES du CERIUM

A - PREPARATION de $Ce_2 Mo O_6$

Le degré stable du Cérium est le degré IV et il est bien connu que l'ion Ce^{3+} est un réducteur puissant. Nous avons effectué deux préparations en ampoules scellées sous vide à partir des deux mélanges différents suivants : $2 Ce O_2 - Mo O_2$ et $Ce_2 O_3 - Mo O_3$; afin d'obtenir le molybdate $Ce_2 Mo O_6$. Ces mélanges ont été chauffés de 600° à 1000° pendant 24 h. Les deux produits obtenus sont identiques et présentent un spectre de rayons X analogue à ceux des phases fluorines.

Dans le cas du mélange $Ce_2 O_3 - Mo O_3$ le Cérium Ce^{3+} a réduit Mo^{6+} suivant la réaction

$$2 Ce^{3+} + Mo^{6+} \longrightarrow Ce^{4+} + Mo^{4+}$$

car sans rebroyage et après une heure de réaction nous constatons que les réactions ne sont pas totales, les spectres de rayons X montrent pour les deux mélanges d'ailleurs, qu'en plus de la phase fluorine il existe $Mo O_2$ et $Ce O_2$ facilement identifiables mais pas $Ce_2 O_3$ ou $Mo O_3$. Ainsi, le Cérium III réduit le molybdène VI avant de former $Ce_2 Mo O_6$. Un rebroyage et un nouveau chauffage sous vide pendant quelques heures à 1000°C fait disparaître $Mo O_2$ et $Ce O_2$ en excès.

Le molybdate obtenu se présente sous la forme d'une poudre noire brillante à aspect métallique. Nous l'avons comme pour le cas

des autres molybdates de lanthanides chauffé avec $CdMoO_4$ dans le rapport 2/1 sous vide à 1000°C. Nous avons obtenu un composé ayant le même aspect que Ce_2MoO_6 et un spectre de diffraction X très semblable mais avec un paramètre différent. Avec $PbMoO_4$ nous n'avons pas eu de réaction.

Ainsi nous avons trois composés CeO_2, Ce_2MoO_6 et $CdCe_4Mo_3O_{16}$ qui cristallisent tous dans le système cubique avec une structure du type fluorine ou tout au moins directement dérivée puisque les spectres X des deux derniers présentent des raies de de surstructure ce qui conduit à prendre un paramètre doublé (ces raies de surstructure ont des intensités qui varient de Ce_2MoO_6 à $CdCe_4Mo_3O_{16}$).

Les paramètres sont donnés à titre comparatif dans le tableau XXIV

TABLEAU XXIV

	CeO_2	Ce_2MoO_6	$CdCe_4Mo_3O_{16}$
a (Å)	5,411	11,12	11,07

Le paramètre diminue entre $Ce_2 Mo O_6$ et $Cd Ce_4 Mo_3 O_{16}$ ceci parce que le rapport : nombre de cations volumineux / nombre de cations moins volumineux est plus important pour le premier. Ce raisonnement n'est pas applicable au passage de $Ce O_2$ à $Ce_2 Mo O_6$ car pour le premier composé il n'y a qu'une sorte de cation et que l'introduction d'un second cation très différent du point de vue taille, même plus petit exige un réarrangement qui peut conduire à une dilatation de la maille.

B - CONCLUSION

Le produit $Cd Ce_4 Mo_3 O_{16}$ demande une étude plus approfondie que nous entreprendrons car si dans $Ce_2 Mo O_6$ le molybdène est au degré IV dans $Cd Mo O_4$ il est au degré VI;aussi le produit obtenu doit avoir des propriétés électriques et magnétiques intéressantes.

PARTIE II - ETUDE STRUCTURALE

I - INTRODUCTION

-:-:-:-

Les spectres de rayons X obtenus pour ces phases sont identiques entre eux et sont composés par :

- des raies principales tout à fait comparables à celles des spectres X de composés du type fluorine tels $Mg\ F_2$ ou $Pb\ F_2$ tant en ce qui concerne l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires que la valeur des rapports d'intensités I/I_c.

- des raies secondaires d'intensités inférieures à 5 que nous appellerons raies de surstructure et qui n'appartiennent pas au type Fluorine (groupe spatial Fm3m).

Dans une phase fluorine idéale tous les cations sont dans des sites équivalents (sites 4a) à entourage cubique d'anions qui eux sont tous dans les sites (8c). La distance anion-cation dans nos composés, si l'on considère que nous avons une structure fluorine idéale, avec distribution statistique des cations dans les sites 4a, est égale à $\frac{a\sqrt{3}}{8}$ et elle varie de 2,30 Å (pour $Cd\ Yb_4\ Mo_3\ O_{16}$) à 2,45 Å ($Pb\ La_4\ Mo_3\ O_{16}$).

Cette distance stricte pour un composé donné n'est pas compatible avec les distances M - O, Ln - O, Mo - O déterminées

pour un grand nombre de composés et parfaitement connues suivant la coordinance du cation.

En particulier les rayons ioniques de Mo^{6+} et La^{3+} par exemple sont beaucoup trop différents (0,62 et 1,14 Å selon AHRENS pour un coordinat de Six) pour penser qu'ils soient dans des sites équivalents.

De plus l'existence des raies de surstructure implique soit un classement, soit un déplacement d'ions par rapport aux positions dans la fluorine, soit les deux.

Toutes ces phases sont à fusion incongruente et leurs températures de décomposition (t_D) ainsi que leurs températures de fusion (t_F) sont très élevées (pour les produits au Cadmium $\begin{cases} t_D & 1200° \\ t_F & 1450° \end{cases}$ pour les produits au Calcium $t_D \sim 1400° - 1450°$) ce qui ne nous a pas permis d'obtenir de monocristaux. En effet nous n'avons pas pour l'instant les moyens techniques nécessaires à l'étude du système ternaire $M\,O - Mo\,O_3 - Ln_2\,O_3$ dont la connaissance du domaine ($M\,O - 3\,Mo\,O_3 - 2\,Ln_2\,O_3$) permettrait de se placer dans les meilleures conditions pour l'obtention de monocristaux.

Nous avons néanmoins essayé d'en obtenir par refroidissement lent d'un mélange fondu, par grossissement de grains (chauffage à 1100° pendant 1 mois) et par coprécipitation mais nos efforts furent vains.

Ainsi l'étude structurale que nous nous proposions d'entreprendre a du faire appel à d'autres techniques : magnétochimie, étude

du spectre optique de l'ion activateur Eu^{3+} dans un certain nombre de nos composés, spectroscopie Infra-Rouge afin d'essayer de connaître la symétrie des sites occupés par les différents cations. Nous avions l'espoir que l'apport de ces différentes techniques combiné à un examen attentif de quelques excellents spectres obtenus avec des poudres permettraient de mieux préciser la véritable structure cristalline de nos phases que nous continuerons néanmoins à appeler phases "fluorine" dans la suite de notre exposé.

II - ETUDE des PARAMETRES - DETERMINATION du NOMBRE Z

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

A - VARIATION des PARAMETRES

Comme nous l'avons dit dans les spectres de nos composés en plus des raies principales qui seules, par leur indexation et leurs intensités relatives conduisent à une structure cubique face centrée (type Ca F_2 Groupe Spatial Fm3m) avec des paramètres $5,31 \leqslant a' \leqslant 5,64$ Å existent des raies secondaires qui obligent à prendre un paramètre double moyennant quoi elles s'indexent toutes avec une très bonne précision. Lorsque le fond continu sur les spectres X est important, ce qui est le cas pour les composés au Samarium, Europium et Gadolinium ces raies secondaires sont peu ou pas visibles.

Dans le cas des composés obtenus à partir de Ln_2 Mo O_6 et M Mo O_4 (M = Cd, Ca, Sr, Pb) le paramètre a de la maille cubique varie linéairement comme suit

TABLEAU XXV

M	de (Å) pour Ln		à (Å) pour Ln	
Cd	11,114	La	10,624	Yb
Ca	11,21	La	10,845	Gd
Sr	11,26	La	10,95	Sm
Pb	11,291	La	11,018	Sm

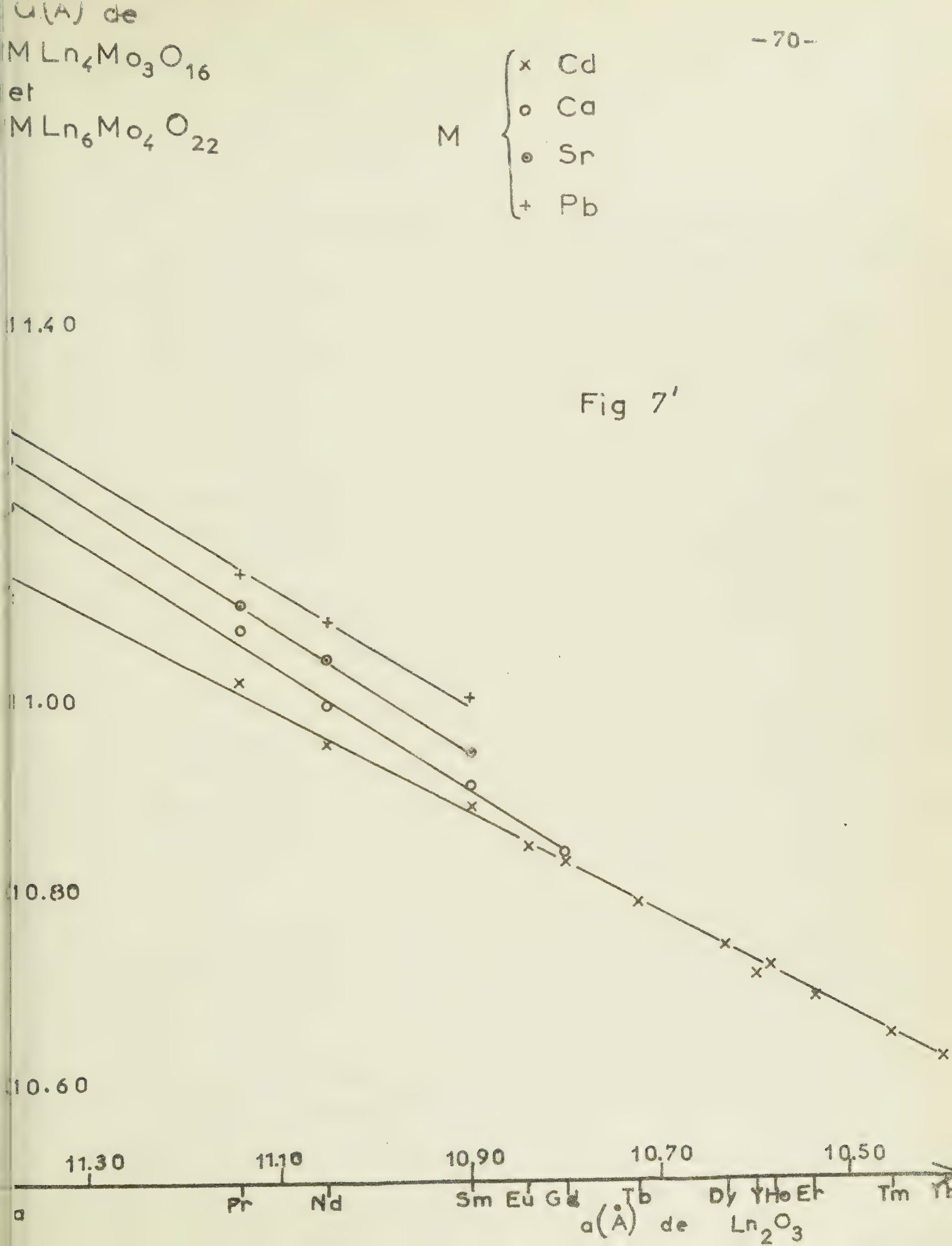

a(Å) de
M Ln4Mo3O16
et
M Ln6Mo4 O22
M
× Cd
o Ca
⊙ Sr
+ Pb
11.40
11.00
10.80
10.60
11.30
11.10
10.90
10.70
10.50
a
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
a(Å) de Ln2O3

Fig 7'

La figure 7 traduit les variations des paramètres observés. Nous avons porté en abscisses les paramètres des phases cubiques des oxydes Ln_2O_3 et en ordonnée ceux des composés M $Ln_4Mo_3O_{16}$ et M $Ln_6Mo_4O_{22}$. Ce choix des phases cubiques Ln_2O_3 a été fait car nous avions là une série homologue dont le type de structure appelée Bixbyte dérive de la structure fluorine.

Le cas des composés à l'Europium est à signaler, car exception faite de Cd $Eu_4Mo_3O_{16}$, ceux obtenus avec Ca, Sr, Pb ont des paramètres inférieurs à ceux donnés par les droites. La détermination du paramètre des composés à l'Europium est peu précise car avec l'anti-cathode au Cuivre utilisée les spectres obtenus ont une lisibilité qui décroit du Lanthane à l'Europium pour redevenir progressivement meilleure ensuite et être excellente pour l'Holmium, Erbium, Yttrium, Thulium, Ytterbium.

En ce qui concerne les composés M' $Ln_4Mo_3O_{15}F$ une variation décroissante du paramètre du Lanthane à l'Europium s'observe mais la linéarité n'est pas excellente. Ceci s'explique car pour ces composés la valeur du paramètre varie avec la température de préparation (Tableau XXIII) et la même température n'a pas toujours été adoptée pour les raisons que nous avons indiquées précédemment.

Les composés obtenus avec Ca WO_4, Sr WO_4, Pb WO_4 ont en général un paramètre très légèrement supérieur à ceux obtenus avec les molybdates correspondants. La variation de ces paramètres est aussi linéaire en fonction des paramètres des phases cubiques Ln_2O_3.

Si l'on classe les composés non par rapport au cation divalent mais par rapport à une terre rare ; Lanthane par exemple, la

variation du paramètre entre le composé au Cadmium et celui au Calcium (11,114 Å et 11,21 Å) semble anormale compte tenu de leurs rayons ioniques respectifs qui sont très proches (Cd^{2+} 0,97 ; Ca^{2+} 0,99). L'examen de leurs formules moléculaires globales $Cd\ La_4\ Mo_3\ O_{16}$ et $Ca\ La_6\ Mo_4\ O_{22}$ montre que dans le cas du dernier la proportion en ion La^{3+} a augmenté par rapport à celle du composé au Cadmium ce qui explique ce décalage entre les paramètres.

B - DETERMINATION du NOMBRE de MOLECULES par MAILLE : Z

Les densités des différents types de composés ont été prises et sont consignées dans le tableau XXVI, ainsi que le nombre Z de molécules par maille.

TABLEAU XXVI

	$CdLa_4Mo_3O_{16}$	$CaLa_6Mo_4O_{22}$	$SrLa_6Mo_4O_{22}$	$PbLa_4Mo_3O_{16}$	$NaLa_4Mo_3O_{15}F$
a(Å)	11,114	11,21	11,26	11,291	11,32
d_4^{24}	5,80	5,60	5,67	5,98	5,05
Z	3,96	2,93	2,91	3,97	3,92

Une maille élémentaire du type $Ca\ F_2$ contient 4 molécules ; 32 molécules par maille octuple (paramètre double) soient 32 cations et 64 anions. Considérons les deux formules types $M\ Ln_4\ Mo_3\ O_{16}$ et $M\ Ln_6\ Mo_4\ O_{22}$; les nombres Z de molécules théoriques par maille

type "fluorine" sont :

- pour la première $Z_{th} = \frac{64}{16} = \frac{32}{1 + 4 + 3} = 4$

- pour la seconde $Z_{th} = \frac{64}{22} \quad \frac{32}{1 + 6 + 4} = 2,91$

En comparant ces résultats théoriques avec ceux obtenus expérimentalement (Tableau XXVII) on constate un bon accord. Les formules molaires peuvent être écrites soit relativement à la maille octuple (Tableau XXVII 1ere ligne) qui est la maille conduisant au véritable groupe spatial, soit relativement à la maille simple (Tableau XXVII 2ième ligne). Dans le cas de Ca, Sr, Pb les limites du domaine d'existence de la phase fluorine sont calculées relativement à ces deux mailles.

TABLEAU XXVII

Cd^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Pb^{2+}
$Cd_4La_{16}Mo_{12}O_{64}$	$Ca_{3,55}La_{16,60}Mo_{11,85}O_{64}$ -$Ca_{2,91}La_{17,46}Mo_{11,64}O_{64}$	ISOMORPHIQUE au CALCIUM	$Pb_4La_{16}Mo_{12}O_{64}$ -$Pb_{2,91}La_{17,46}Mo_{11,64}O_{64}$
$(Cd_{0,5}La_2Mo_{1,5}O_8)$	$(Ca_{0,45}La_{2,07}Mo_{1,48}O_8$ -$Ca_{0,36}La_{2,18}Mo_{1,46}O_8)$		$(Pb_{0,5}La_2Mo_{1,5}O_8$ -$Pb_{0,36}La_{2,18}Mo_{1,46}O_8)$

Dans la suite de notre exposé nous continuerons pour des raisons de simplicité d'écriture à employer les deux formules $M\ Ln_4\ Mo_3\ O_{16}$ et $M\ Ln_6\ Mo_4\ O_{22}$

C - CONCLUSION

On peut constater que si l'ion Ln^{3+} pour un cation divalent déterminé impose un paramètre moyen ; ce cation divalent quant à lui de par sa nature fait varier ce paramètre mais surtout impose un domaine d'existence. Un examen des résultats montre que le domaine semble d'autant plus étendu que le rayon ionique M^{2+} est plus proche de celui de Ln^{3+} et même un peu plus grand mais nous n'en déduisons pour l'instant rien de précis si ce n'est que peut-être dans ce cas un même site peut accueillir les deux ions différents. Ceci est d'ailleurs très logique puisque la structure est certainement proche de la structure fluorine idéale où tous les cations occupent le même site.

En annexe sont donnés les résultats concernant les diffractogrammes obtenus pour les composés préparés (hkl ; d_{obs} ; d_{cal} ; I/I_o).

III - MESURES MAGNETIQUES

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Nous employons la méthode de FARADAY. La susceptibilité magnétique est donnée par la formule :

$$F = m \chi H \frac{\partial H}{\partial x}$$

Dans les tableaux (XXVII ⟶ XXX) nous donnons pour chaque composé étudié la susceptibilité molaire et son inverse à différentes températures. Les corrections diamagnétiques ont été effectuées en utilisant les valeurs données par MICHEL (66). Les figures 8 - 9 - 10 montrent, que dans tout le domaine de température (77 - 700° K) étudié, ces composés suivent une loi du type CURIE - WEISS

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$$

Dans le tableau XXXI, sont notés pour chaque composé les valeurs de θ, de Ca (constante rapportée à un atome magnétique) du moment magnétique effectif μ exprimé en magnétons de BOHR comparé au moment théorique des cations Ln^{3+} calculé par VAN VLECK (67) et aux moments expérimentaux mesurés pour différents composés (66).

TABLEAU XXVII

$Gd_2 Mo O_6$			$Na Gd (Mo O_4)_2$		
T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$	T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$
78	175 090	5,71	289	26 570	37,6
80	166 230	6,02	292	26 276	38,1
85	157 170	6,36	307	24 777	40,36
90	150 660	6,64	334	22 925	44,62
96	142 300	7,03	355	21 285	47,00
100	135 190	7,40	387	19 486	51,32
110	127 600	7,84	436	17 141	58,34
119	116 860	8,56	463	16 165	61,81
136	101 360	9,87	511	14 882	67,2
145	97 865	10,22			
160	88 267	11,32			
170	83 937	11,91			
179	79 608	12,56			
188	76 104	13,14			
200	72 446	13,80			
214	68 835	14,53			
223	66 888	14,95			
234	63 398	15,77			
250	59 807	16,72			
270	55 813	17,92			
280	54 235	18,44			
316	47 610	21,00			
360	41 312	24,20			
456	33 330	30,02			
533	28 675	34,91			
575	26 740	37,70			

TABLEAU XXVIII

$Cd\ Gd_4\ Mo_3\ O_{16}$			$Cd\ Sr_4\ Mo_3\ O_{16}$		
T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$	T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$
78	365 990	2,73	92	152 090	6,57
89	315 300	3,17	311	141 160	7,08
95	300 270	3,33	337	128 610	7,77
100	283 760	3,53	380	114 530	8,73
105	273 160	3,66	420	105 250	9,50
110	260 130	3,84	450	96 445	10,37
119	244 160	4,10	505	87 456	11,43
126	228 400	4,38	544	82 239	12;16
131	221 640	4,51	619	73 100	13,68
136	215 070	4,65			
142	203 440	4,92			
157	185 920	5,38			
168	175 640	5,69			
176	166 210	6,02			
187	157 580	6,35			
192	152 580	6,55			
201	146 570	6,82			
213	138 810	7,20			
230	129 060	7,75			
245	122 [illegible]	[illegible]			
253	119 300	8,38			
266	113 900	8,38			
286	105 8[illegible]	9,45			
315	96 647	10,35			
345	86 646	11,54			
382	78 458	12,75			
410	73 223	13,66			
447	67 114	14,90			
483	62 035	16,12			
529	57 347	17,44			
571	53 206	18,80			
609	53 158	19,87			
647	47 347	21,12			

TABLEAU XXIX

$Cd\ Dy_4\ Mo_3\ O_{13}$			$Cd\ Ho_4\ Mo_3\ O_{16}$		
T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$	T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$
78	601 120	1,66	289	186 750	5,36
80	57[illegible] 0[illegible]0	1,75	307	175 1[illegible]0	5,71
95	53[illegible] [illegible]	1 88	325	164 6[illegible]0	6,07
102	497 [illegible]	2,01	354	150 9[illegible]	6,63
110	467 870	2,14	393	137 710	7,26
115	[illegible]	2,25	425	127 750	7,83
125	418 590	2,39	457	119 790	8,35
131	401 120	2,49	517	107 000	9,35
139	377 310	2,65	578	95 857	10,43
146	360 730	2,71	623	89 533	11,17
155	339 660	2,94			
164	322 230	3,10			
185	286 150	3,49			
193	278 910	3,58			
207	261 180	3,83			
225	244 [illegible]	4,09			
240	228 160	4,38			
258	214 [illegible]90	4,66			
268	209 270	4,78			
281	198 130	5 05			
290	188 360	[illegible]			
313	174 340	5,74			
335	161 560	6,19			
364	148 700	6,73			
390	138 [illegible]10	7,23			
415	131 140	7,63			
457	119 710	8,36			
517	107 030	9,34			
546	102 250	9,78			
619	92 196	10,85			
659	85 053	11,76			

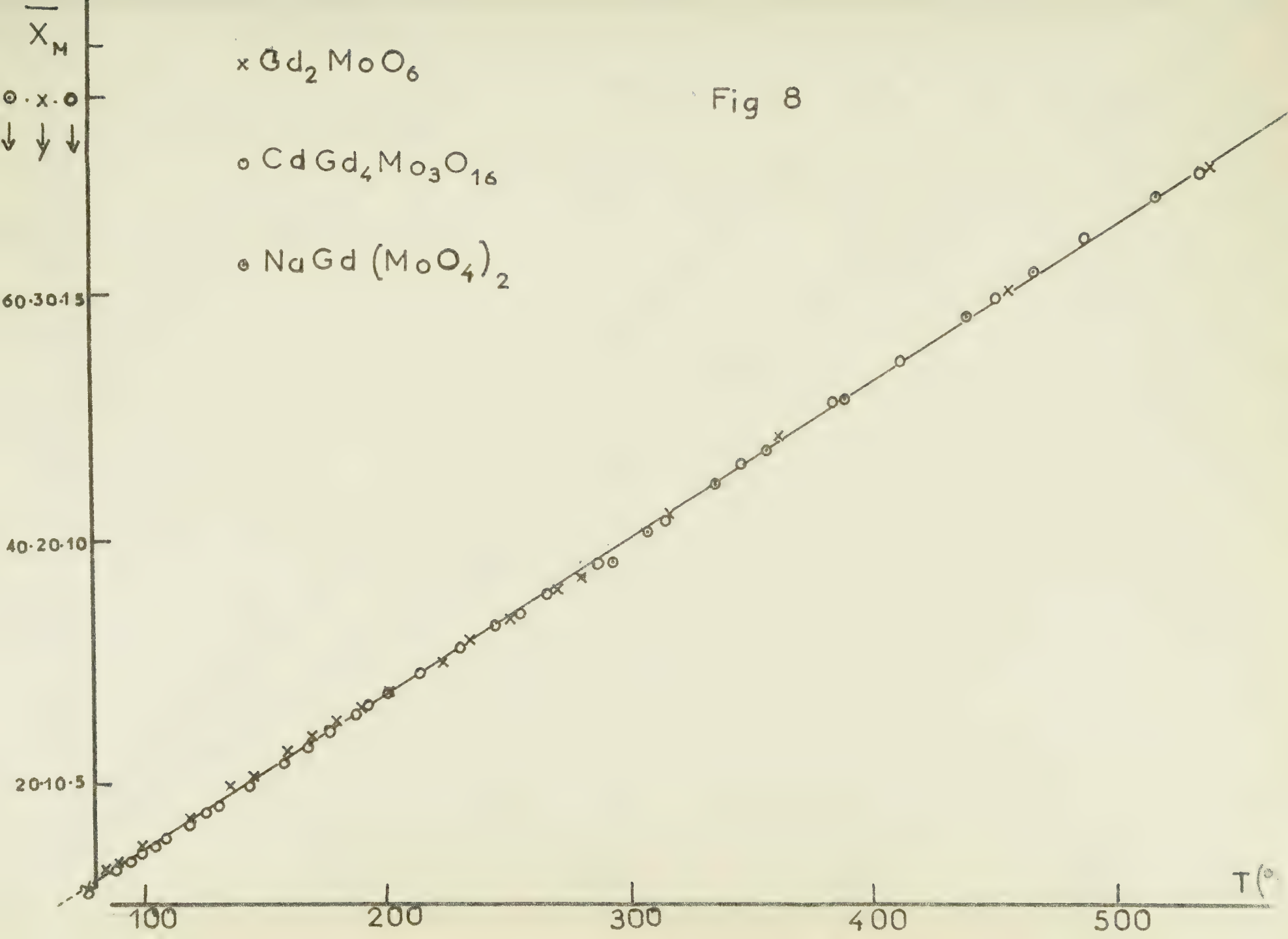
TABLEAU XXX

$Cd\ Nd_4\ Mo_3\ O_{16}$					
T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$	T(°K)	$\chi_M \times 10^6$ u.e.m. C.G.S.	$1/\chi_M$
78	61 106	16,36	235	24 442	40,91
86	55 347	18,07	245	23 507	42,54
92	52 638	19,00	254	22 735	43,98
96	51 269	19,50	266	22 017	45,42
101	49 115	20,36	273	21 434	46,65
105	47 557	21,03	287	20 391	49,04
114	44 712	22,37	303	19 510	51,25
121	42 611	23,47	314	18 901	52,91
129	40 173	24,89	350	17 194	58,16
143	36 853	27,13	370	16 191	61,76
150	35 303	28,28	380	15 784	63,35
160	33 263	30,06	400	15 026	66,55
172	31 366	31,88	417	14 362	69,63
190	29 062	34,41	470	13 007	76,88
204	27 301	36,63	502	12 126	82,47
211	26 353	37,95	540	11 381	87,86
222	25 553	39,15	575	10 717	93,31
			634	9 891	101,1

TABLEAU XXXI

COMPOSE	θ (°K)	C_A	μ exp (β) ce travail	μ th Ln^{3+} (β)	μ exp Ln^{3+} autres auteurs (66)
$Cd\ Nd_4\ Mo_3\ O_{16}$	- 30	1,64	3,63	3,68	3,66 - 3,70
$Gd_2\ Mo\ O_6$	- 16	7,82	7,90	7,94	7,87 - 7,92
$Na\ Gd\ (Mo\ O_4)_2$	- 15	7,75	7,88	"	"
$Cd\ Gd_4\ Mo_3\ O_{16}$	- 16	7,81	7,89	"	"
$Cd\ Dy_4\ Mo_3\ O_{16}$	- 18	13,88	10,53	10,6	10,48 - 10,51
$Cd\ Ho_4\ Mo_3\ O_{16}$	- 14	13,80	10,50	10,6	10,44 - 10,52
$Cd\ Er_4\ Mo_3\ O_{16}$	- 10	11,11	9,45	9,6	9,44 - 9,53

Sur la figure 8 relative aux corposés contenant du Gadolinium nous avons pris trois échelles différentes pour 1/ afin de rapporter ces trois composés à un nombre équivalent d'atomes magnétiques.


$\overline{X}_M$
× Gd_2MoO_6
○ $CdGd_4Mo_3O_{16}$
⊙ $NaGd(MoO_4)_2$
Fig 8
60·30·15
40·20·10
20·10·5
100
200
300
400
500
T(°

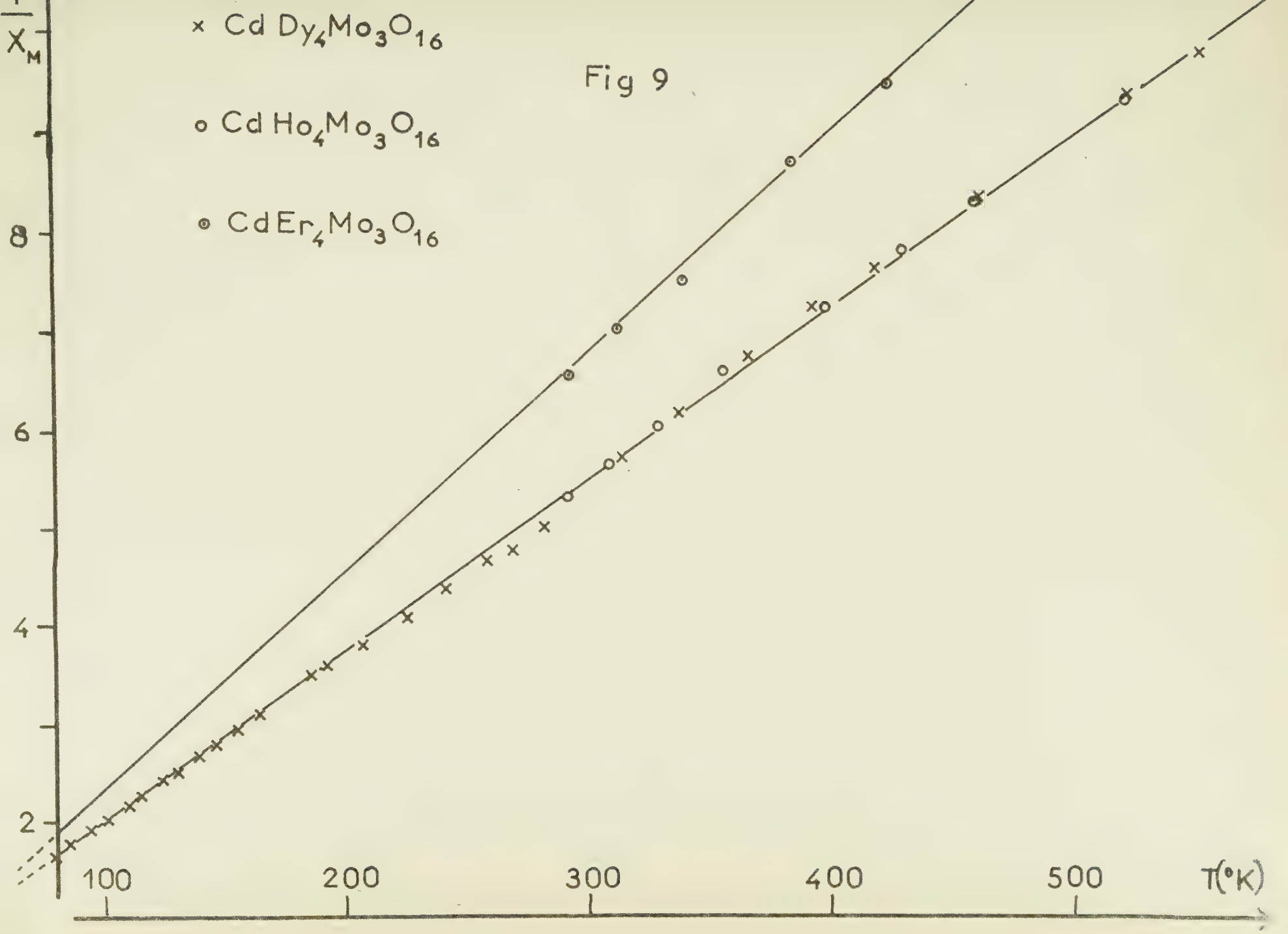
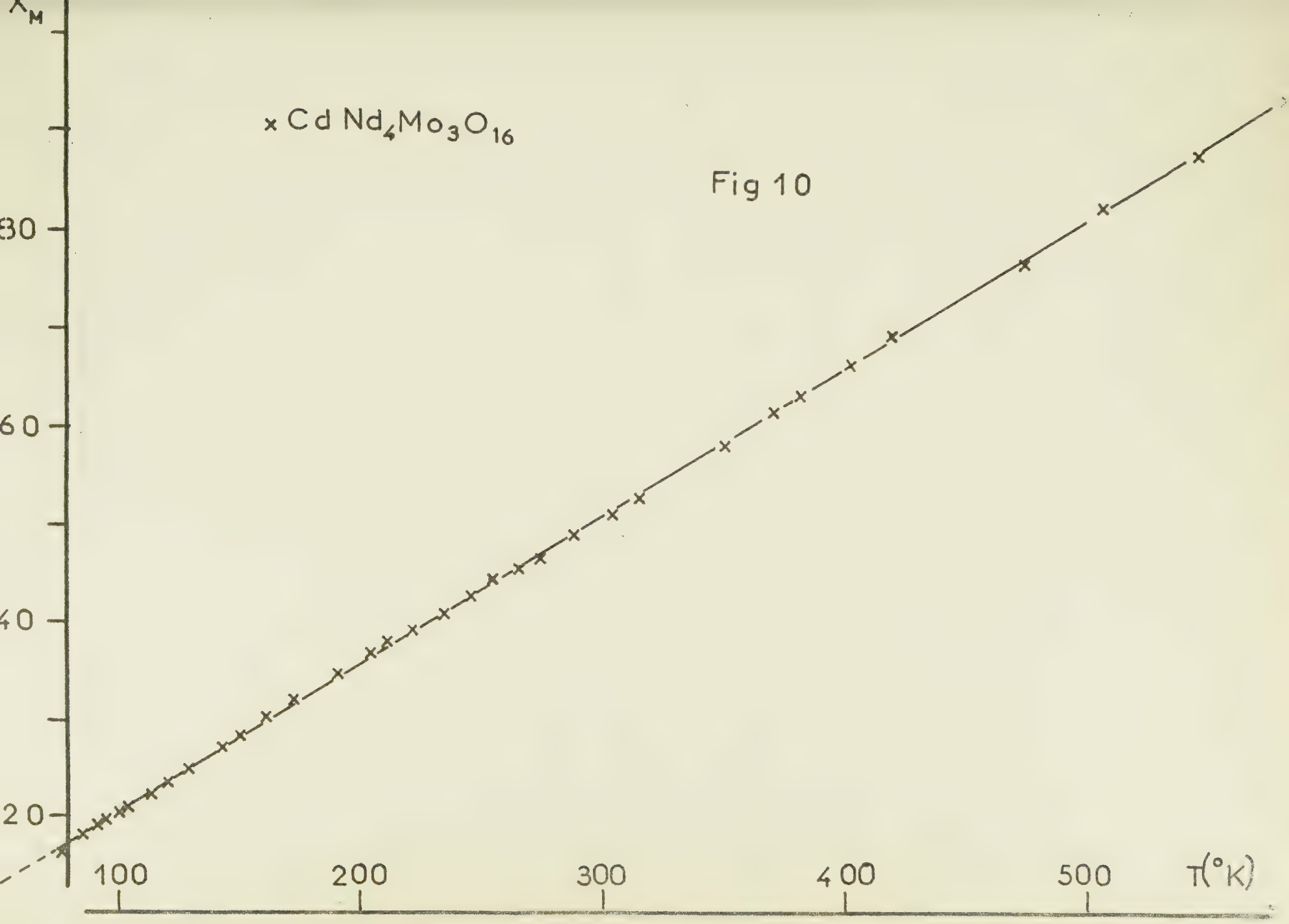

× Cd $Dy_4Mo_3O_{16}$
o Cd $Ho_4Mo_3O_{16}$
⊙ Cd $Er_4Mo_3O_{16}$
$\frac{1}{X_M}$
8
6
4
2
100
200
300
400
500
T(°K)

Fig 9


χ_M
× Cd $Nd_4Mo_3O_{16}$
Fig 10
80
60
40
20
100
200
300
400
500
T(°K)

L'examen de cette figure ainsi que des résultats consignés dans le tableau (XXXI) montre que quel que soient la nature et la symétrie du site dans lequel se trouve l'ion Ln^{3+} les différences entre les valeurs (θ , C_A, μ_B) sont insignifiantes.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de vérifier les valeurs du paramagnétisme des terres rares mais non de se faire une opinion quant à la nature du site occupé par les ions Ln^{3+}.

Nous n'avons pas rapporté les résultats obtenus avec les oxydes $Ln_2 O_3$ mais les courbes que nous avions tracées, en particulier avec le Gadolinium et le Dysprosium, étaient parfaitement superposables aux courbes des figures 8, 9, 10 pour deux ions Ln^{3+} identiques.

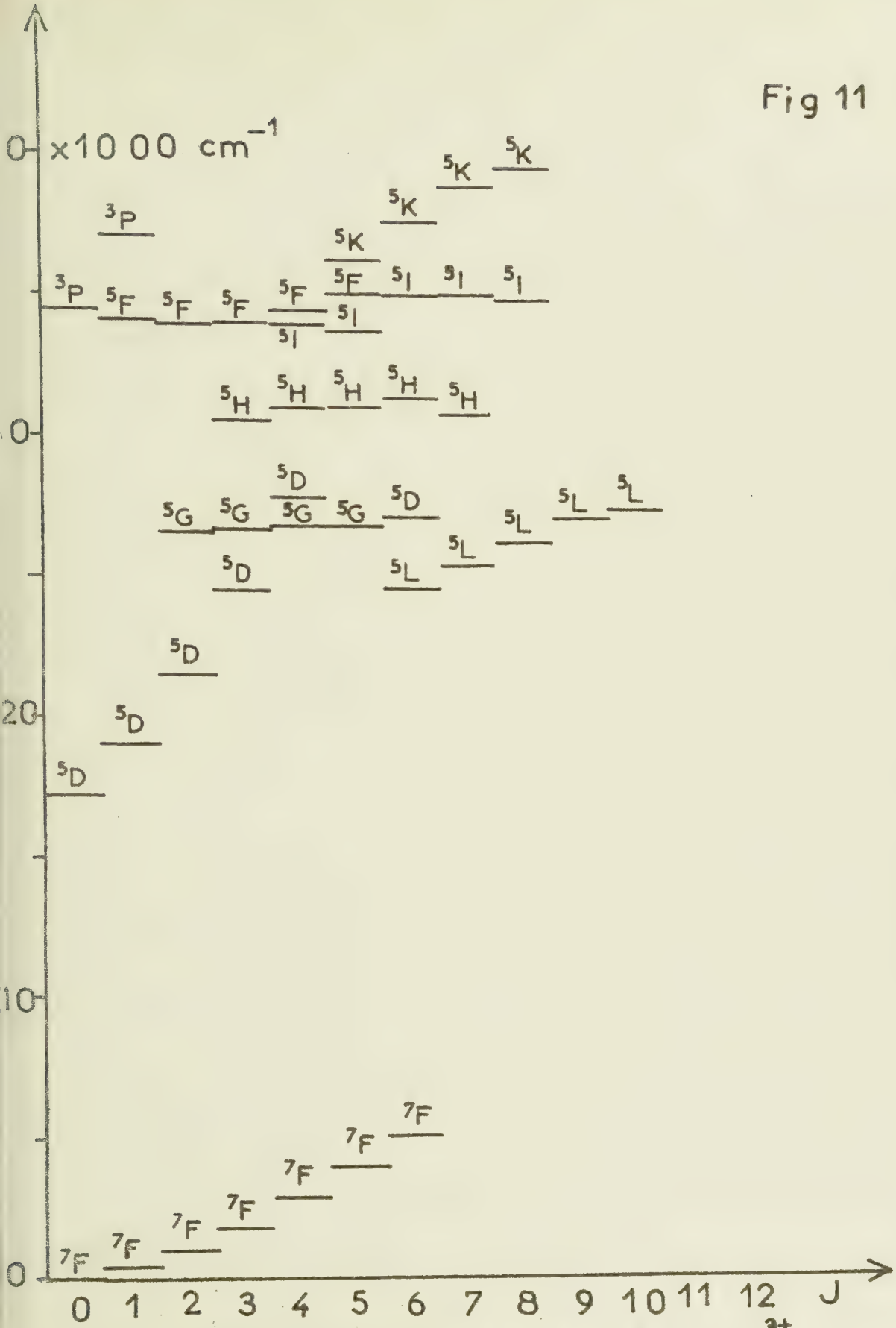
IV - LUMINESCENCE CRISTALLINE

-:-:-:-:-:-:-:-:-

A - INTRODUCTION

Nous avons activé quelques uns de nos composés à l'aide de l'ion Eu^{3+} car l'étude de son spectre de fluorescence est souvent d'un apport très précieux pour la connaissance de la symétrie du site de l'ion auquel il se substitue. Les composés dopés à Eu^{3+} et irradiés par un rayonnement ultraviolet ont une émission rouge. C'est DIEKE (80) qui a le premier établi, par le calcul, les schémas des niveaux d'énergie de l'ion libre Eu^{3+} (Fig 11). L'état fondamental est le niveau $^7F_0$ du multiplet ^7F_j. Les transitions donnant une fluorescence dans le visible ont lieu entre les niveaux ^5D et ^7F.

La configuration de l'ion Eu^{3+} est $4\ f^6$. Placé dans un cristal il est soumis, de la part des ions qui l'entourent, à un champ électrique interne appelé : champ cristallin. La protection des 6 électrons optiques de la couche 4 f par la couche $5\ s^2\ 5p^6$ fait que la décomposition des niveaux due à ce champ cristallin est, en principe, plus faible que celle due au complage spin-orbite. La décomposition des niveaux en sous niveaux pour un nombre quantique J est fonction de la symétrie du champ cristallin comme l'indique le tableau (XXXII).



Niveaux d'energies de Eu^{3+}
en dessous de 40 000 cm^{-1}

TABLEAU XXXII

J / Symétrie du site	0	1	2	3	4	5
Cubique ou octaédrale	1	1	2	3	4	4
Hexagonale	1	2	3	5	6	7
Trigonale	1	2	3	5	6	7
Tétragonale	1	2	4	5	7	8
Rhombique Monoclinique ou Triclinique	1	3	5	7	9	11

L'étude de l'émission de Eu^{3+} dans les oxydes de terres rares tels Gd_2O_3, Y_2O_3, Lu_2O_3 a permis de déterminer la structure fine de ces matrices (81)(82)(83). Quelques uns de ces composés ont un intérêt industriel et trouvent une application dans la télévision en couleur ou bien dans la fabrication de matériaux lasers. Ainsi de nombreux travaux de recherche ont été entrepris sur le rendement lumineux de tels corps et l'influence de différents facteurs qui controlent l'intensité de l'émission. VAN UITERT, en particulier, publie, depuis 10 ans, ses études sur la luminescence des ions Eu^{3+} et Tb^{3+} dans les phases Scheelites normales ou substituées (85)(86)(87)(88)(89).

Signalons toutefois que les difficultés physiques rencontrées pour la préparation des matériaux et surtout la mauvaise définition des spectres d'un grand nombre de ces corps luminescents fait que les calculs théoriques sur les niveaux ne sont pas possibles et que la connaissance de processus fondamental de luminescence reste en grande partie inconnue (84).

B - PRÉPARATION des MATÉRIAUX

Nous avons essayé d'introduire l'ion activateur, selon les préparations, dans le site occupé soit par des ions Ln^{3+}(La^{3+}, Gd^{3+} Y^{3+}) soit par des ions M^{2+}(Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}).

a) SUBSTITUTION de Ln^{3+}

Eu^{3+} peut être introduit dans ces matrices à l'aide de Eu_2O_3, du molybdate Eu_2MoO_6 ou bien d'une phase du type "fluorine" $CdEu_4Mo_3O_{16}$. Ces diverses méthodes conduisent à des spectres d'émission identiques pour une phase donnée mais la pureté et la cristallisation du produit sont supérieures si l'on part du molybdate de lanthanide dopé $(Ln_{1-x}Eu_x)_2MoO_6$. Celui-ci s'obtient par chauffage de 700 à 1000° pendant 48 h du mélange suivant :

(1) $(1-x)\,Ln_2O_3 + x\,Eu_2O_3 + MoO_3 \longrightarrow (Ln_{1-x}Eu_x)_2MoO_6$
avec x = 0,01 ; 0,02 ou 0,05

La phase "fluorine" s'obtient ensuite, comme nous l'avons signalé auparavant, par chauffage du mixte $MMoO_4$, $(Ln_{1-x}Eu_x)_2MoO_6$ en proportion et à la température appropriée selon M^{2+}.

b) SUBSTITUTION de M^{2+}

La substitution partielle ou totale des ions divalents par un couple ($M^{+}_{0,5}$ $Ln^{3+}_{0,5}$) dans les scheelites, en particulier, est une opération très courante puisqu'elle a permis de nombreux auteurs d'obtenir des renseignements précieux au sujet de l'émission de Eu^{3+} dans ces matrices. Avec l'espoir de doper le site occupé par les ions divalents, nous avons donc préparé les scheelites $(Na_xEu_x)M_{(1-2x)}MoO_4$ suivant le schéma de réaction :

$$(2)\quad \frac{x}{2}\,Na_2MoO_4 + \frac{x}{2}\,Eu_2O_3 + (1-2x)MO + (1-\frac{x}{2})MoO_3 \xrightarrow[48\ h]{700-1000} (Na_xEu_x)M_{(1-2x)}MoO_4$$

En fait, la préparation suivante en trois étapes

$$(3)\quad \begin{cases} MO + MoO_3 \longrightarrow MMoO_4 \\ \frac{1}{4}(Na_2MoO_4 + Eu_2O_3 + 3\,MoO_3) \longrightarrow (Na_{0,5}Eu_{0,5})\,MoO_4 \\ (1-2x)\,MMoO_4 + 2x\,(Na_{0,5}Eu_{0,5})\,MoO_4 \longrightarrow (Na_xEu_x)\,M_{(1-2x)}MoO_4 \end{cases}$$

(x est égal à 0,05 ou 0,1 suivant le cas)

conduit à de très bons résultats et c'est celle que nous avons adoptée car elle permet, par sa souplesse, à partir des différentes phases scheelites d'obtenir différentes variétés de composés dopés.

Nous avons aussi obtenu des phases "fluorines" à partir de scheelites totalement substituées $(M_{0,5}Ln_{0,5})\,Mo\,O_4$. Nous avons dopé la scheelite où Ln = Y au cours de sa préparation comme suit :

$$(4)\quad 0,5\,(Na_2MoO_4 + x\,Eu_2O_3 + x\,Y_2O_3 + 3\,MoO_3) \xrightarrow{700-900°} Na(Y_{1-x}Eu_x)(MoO_4)_2$$

(dans ce cas x = 0,1).

Pour une phase déterminée nous avons essayé plusieurs types de préparations et nous avons adopté celle qui conduit à la meilleure cristallisation et à la plus grande pureté car ces facteurs sont essentiels en luminescence.

C - DISCUSSION des RESULTATS

La première constatation qui s'impose (Fig. 12 ⟶ 25) est que l'émission de l'ion Eu^{3+} n'est pas celle qui correspond à Eu^{3+} en site octaédrique qui est le seul site occupé par des cations dans les vraies phases fluorines.

L'examen montre ensuite que si dans la région 5800 - 6300 Å le spectre de l'ion Eu^{3+} est bien observé (transitions $^5Do \longrightarrow {}^7Fo$; $^5Do \longrightarrow {}^7F_1$; $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$) dans la région des plus courtes longueurs d'onde et en particulier vers 5300 - 5500 Å (transitions issues du niveau excité $^5D_1$) on n'observe aucune raie. Ainsi, l'absence de raies provenant des niveaux excités supérieurs ne permet pas une attribution précise des raies nombreuses et larges (même pour des spectres de fluorescence obtenus sous grande dispersion) de la région 5800 - 6300 Å et par la même la connaissance de la véritable symétrie du site qui n'est ni cubique, ni hexagonale, ni trigonale car il y a, semble-t'il, plus de trois raies appartenant au groupe $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$ (pour un spectre obtenu sans grande dispersion).

Nous avons voulu comparer les spectres obtenus avec ceux des molybdates de lanthanides dopés ; spectres déjà publiés (90)(91) et nous avons constaté une réelle similitude.

Les deux molybdates de lanthanides pris comme bases de comparaisons sont $(La_{0,95}Eu_{0,05})$ Mo O_6 (1) et $(Y_{0,98}Eu_{0,02})$ Mo O_6 (2). Nous savons, et la figure 26 permet de le rappeler, que La_2Mo O_6 et Y_2Mo O_6 appartiennent à deux types de structure, le premier à son propre type, le second au type Bi_2 Nb O_5 F avec une légère distorsion monoclinique (77)(78). Pour la série des molybdates du Lanthane au Lutétium existe une variation constante des structures. Ainsi, le type La_2 Mo O_6 subit une distorsion de plus en plus importante du La au Nd. A partir du Samarium, la structure rappelle celle de Bi_2 Nb O_5 F avec une distorsion importante qui diminue pour devenir quasiment nulle pour Y, Tm, Yb et nulle pour Lu.

Les différences en ce qui concerne les spectres d'émission obtenus pour (1) et (2) sont en fait très faibles et c'est ce qui complique les comparaisons comme nous allons le voir. On peut néanmoins les résumer comme suit :

<u>Région 5800 Å</u> $^5Do \longrightarrow {}^7Fo$

La transition J=0 $\longleftrightarrow$ J=0 est interdite mais BLASSE et BRILL (92) ont montré qu'elle se trouve permise en tant que transition dipolaire électrique pour les "phosphores" possédant des sites à symétrie Cs, Cn ou Cnv. La raie de cette transition a une intensité un peu plus grande pour Y_2 Mo O_6 que pour La_2 Mo O_6 mais elle est faible dans les deux cas.

<u>Région 5920 - 5950 Å</u> $^5Do \longrightarrow {}^7F_1$

L'intensité de cette bande est relativement faible car elle est due à une transition dipolaire magnétique. Il n'y a pas de différence entre les deux spectres.

Région 6100 - 6300 Å $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$

Dans les deux cas, l'intensité du groupe de raies est très forte par rapport à celle du groupe $^5Do \longrightarrow {}^7F_1$ ce qui implique la nature de transition dipolaire électrique (les transitions dipolaires électriques ont des émissions beaucoup plus intenses que les transitions dipolaires magnétiques). Ceci est logique puisque les deux sites Ln^{3+} dans (1) et (2) n'ont pas de centre d'inversion. En effet, d'après la règle de parité de LAPORTE la présence d'un centre d'inversion interdit les transitions dipolaires électriques mais permet les transitions dipolaires magnétiques. Ainsi le rapport des intensités des émissions $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$ / $^5Do \longrightarrow {}^7F_1$ est utile à la connaissance de la symétrie car il a permis de prévoir dans certains cas (93) la présence d'un centre de symétrie.

Sur nos spectres qui n'ont pas été obtenus sous grande dispersion, on voit deux groupes de raies relatifs à cette transition dont les sommets sont légèrement déplacés vers les grandes longueurs d'onde de (1) à (2).

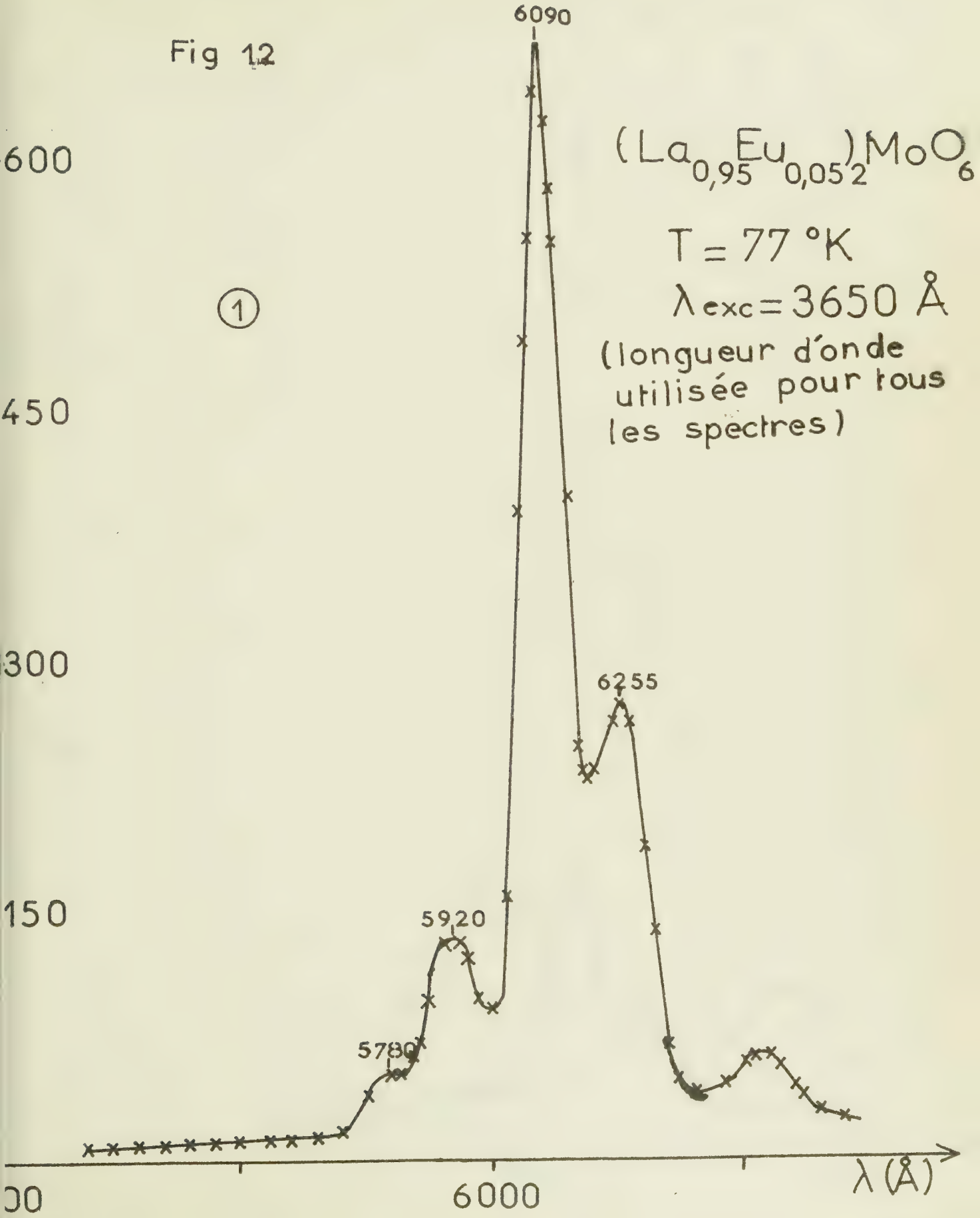
(1) $(La_{0,95}Eu_{0,05})_2 Mo O_6$: 6090 - 6250 Å

(2) $(Y_{0,98}Eu_{0,02})_2 Mo O_6$: 6100 - 6275 Å

Le rapport des intensités des groupes 6275 Å / 6100 Å est un peu plus important pour (2) que pour (1).

L'étude détaillée pour quelques uns des composés dopés est donnée dans ce qui suit.

Fig 12



6090
600
450
300
150
6255
5920
5780
6000
λ (Å)
(La0,95Eu0,05)2MoO6
T = 77 °K
λexc = 3650 Å
(longueur d'onde utilisée pour tous les spectres)
1

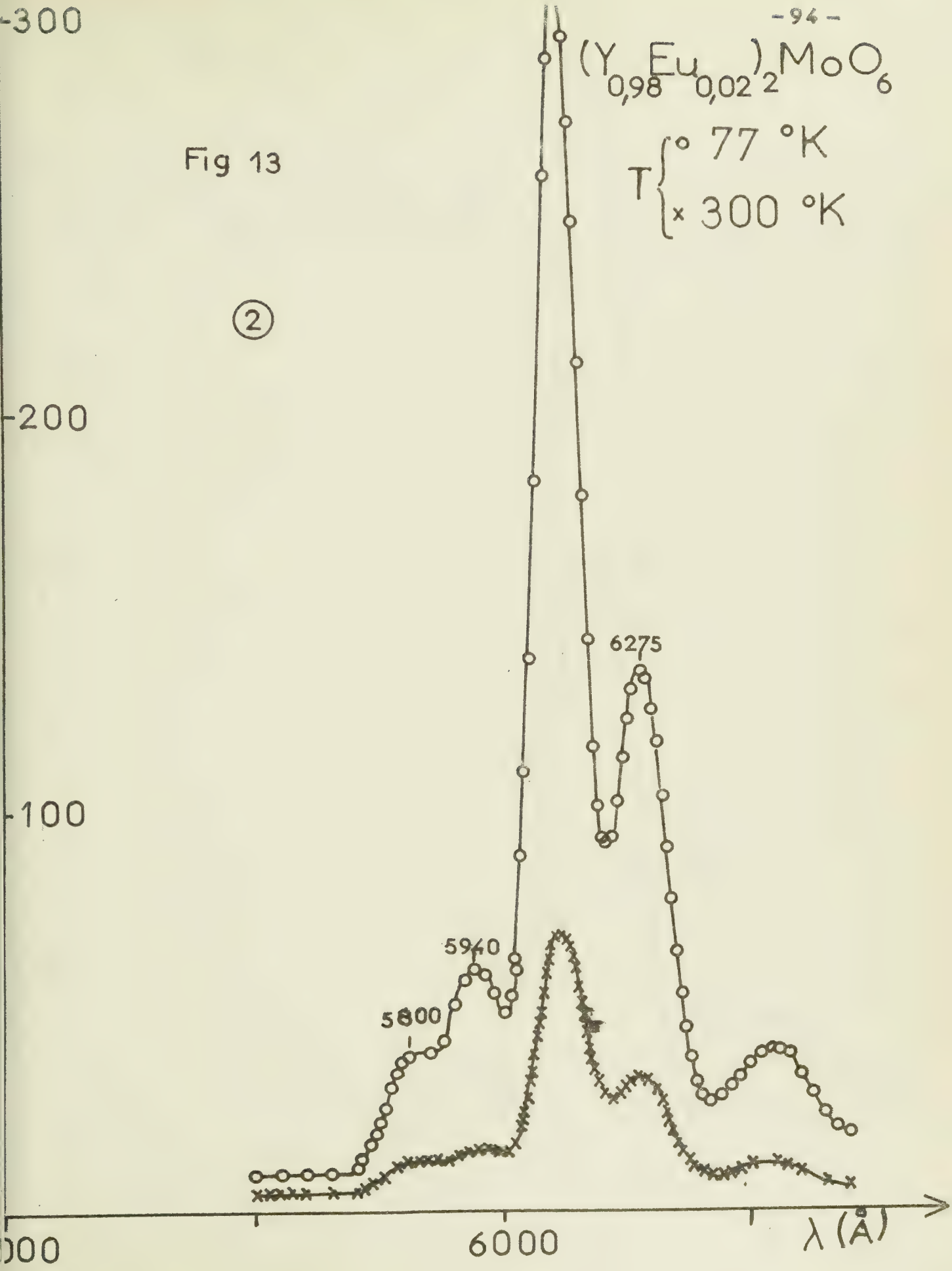


Fig 13
2
$(Y_{0,98}Eu_{0,02})_2MoO_6$
T { ° 77 °K
× 300 °K
300
200
100
6275
5940
5800
000
6000
λ (Å)

Fig 14

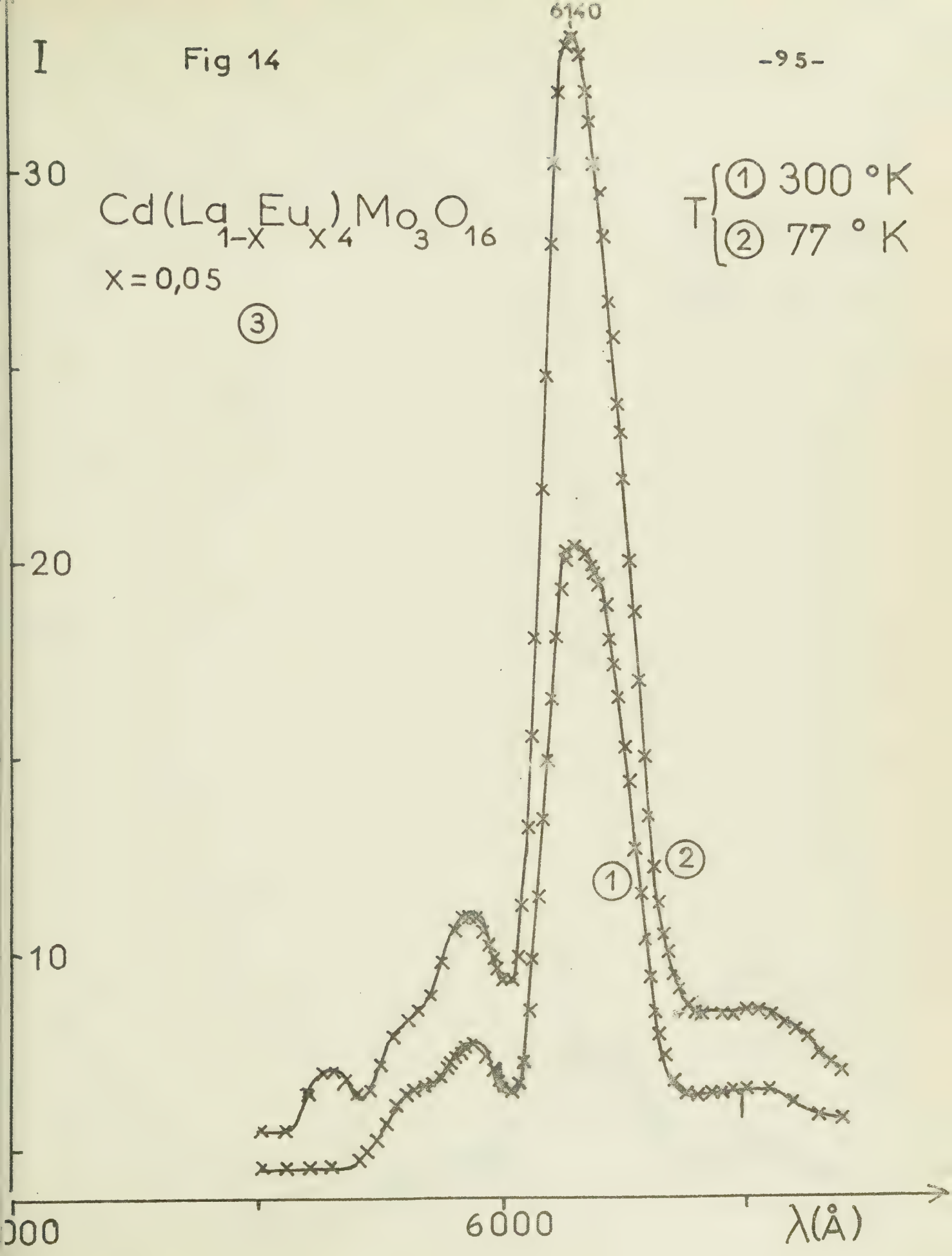
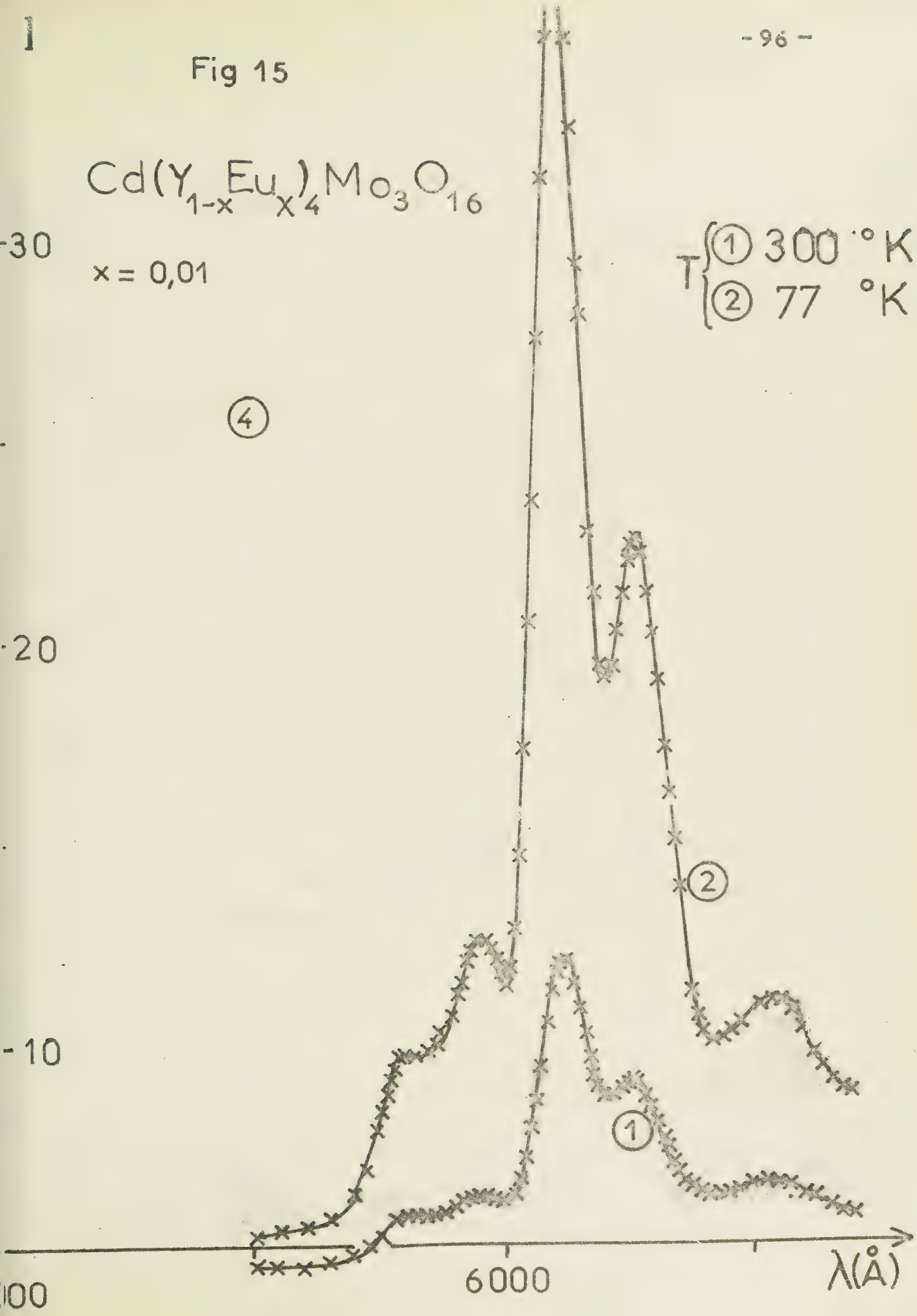

I
6140
30
20
10
Cd(La1-xEux)4Mo3O16
x = 0,05
③
T
① 300 °K
② 77 °K
①
②
000
6000
λ(Å)

Fig 15



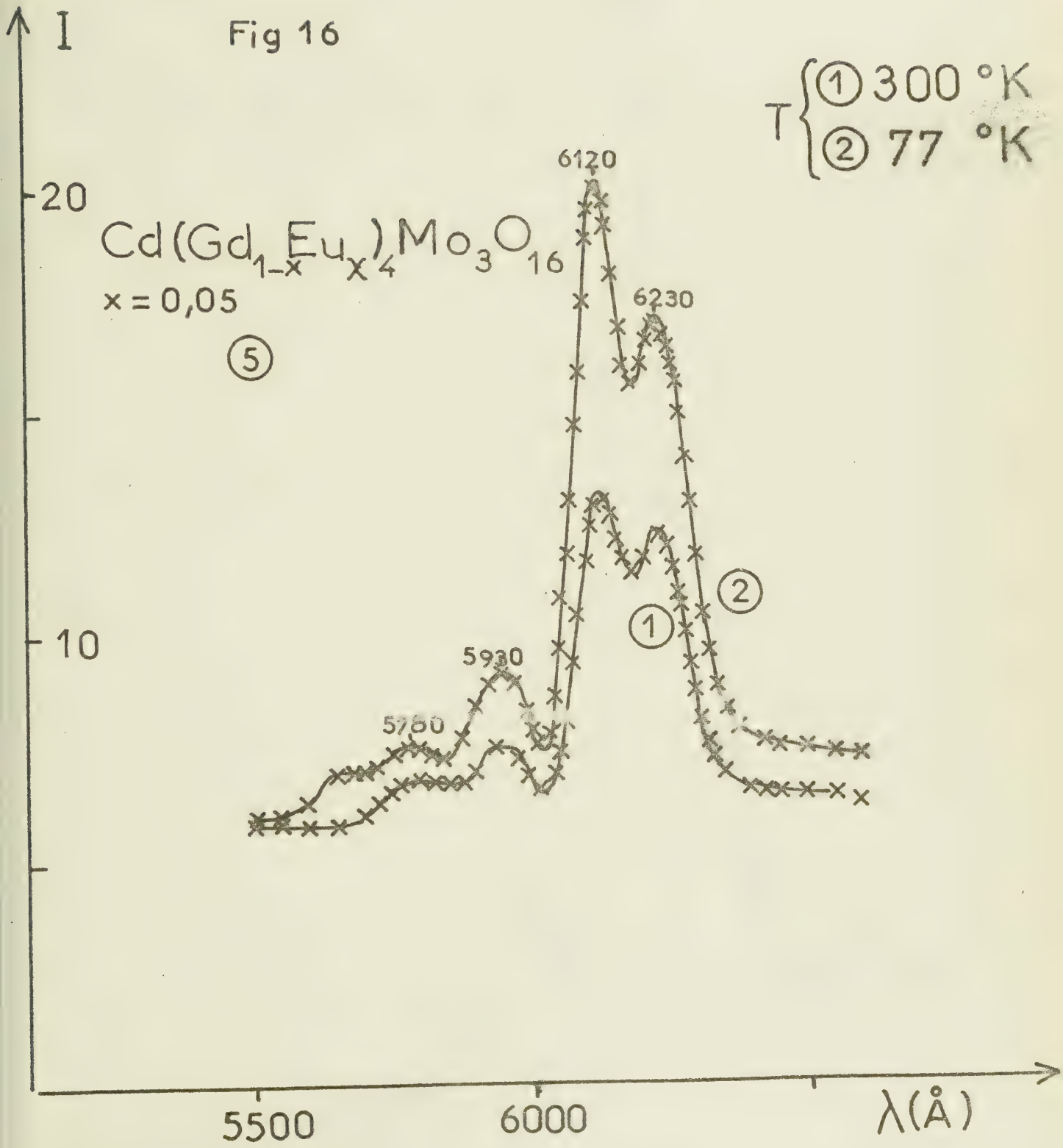

I
Fig 16
T { ① 300 °K
② 77 °K
20
10
Cd(Gd1-xEux)4Mo3O16
x = 0,05
⑤
6120
6230
5930
5780
①
②
5500
6000
λ(Å)

Fig 17

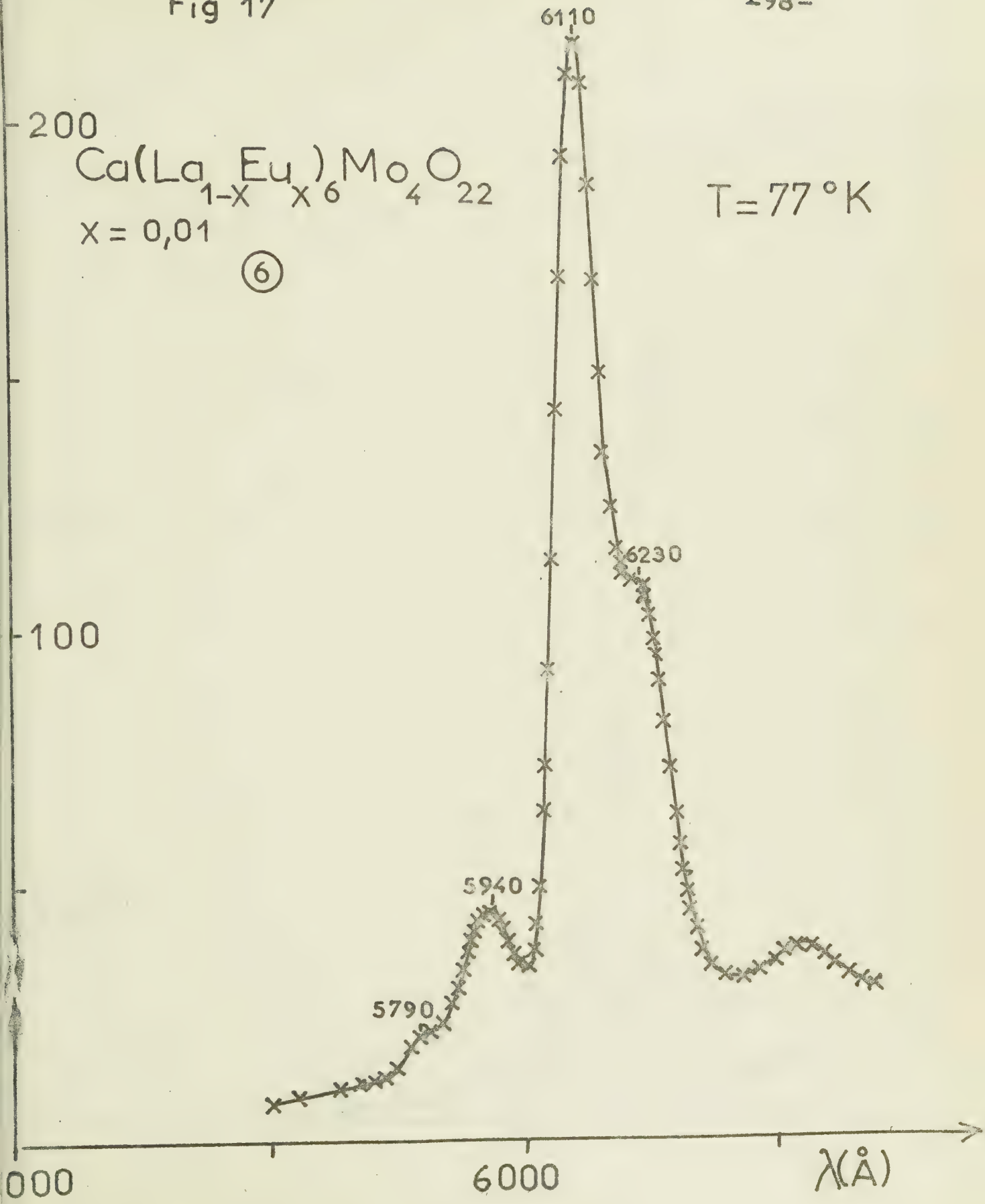

6110
200
$Ca(La_{1-x}Eu_x)_6Mo_4O_{22}$
x = 0,01
6
T = 77 °K
6230
100
5940
5790
000
6000
λ(Å)

Fig 18

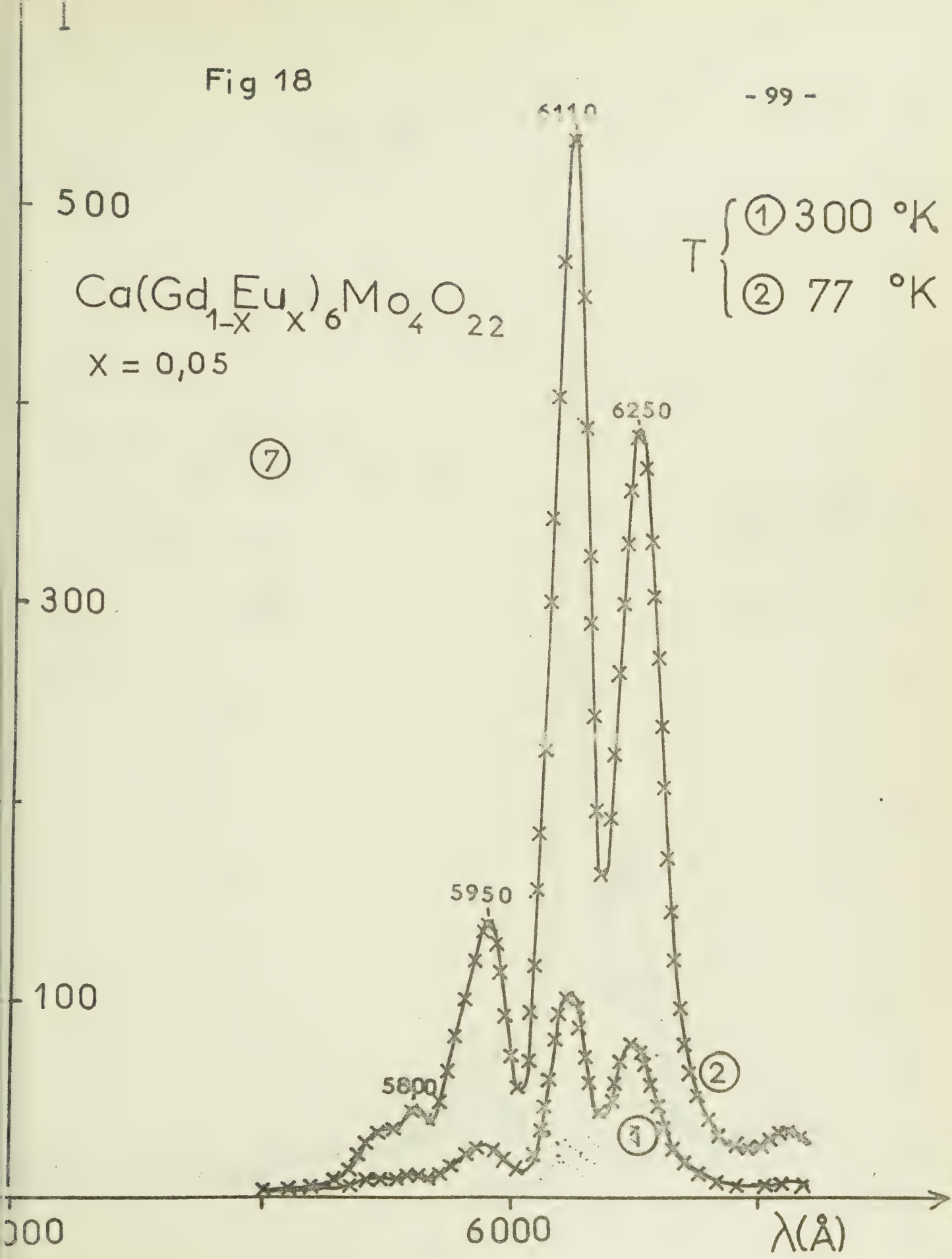

I
500
300
100
6110
6250
5950
5800
Ca(Gd1-xEux)6Mo4O22
x = 0,05
⑦
T
① 300 °K
② 77 °K
②
①
000
6000
λ(Å)

Fig 19

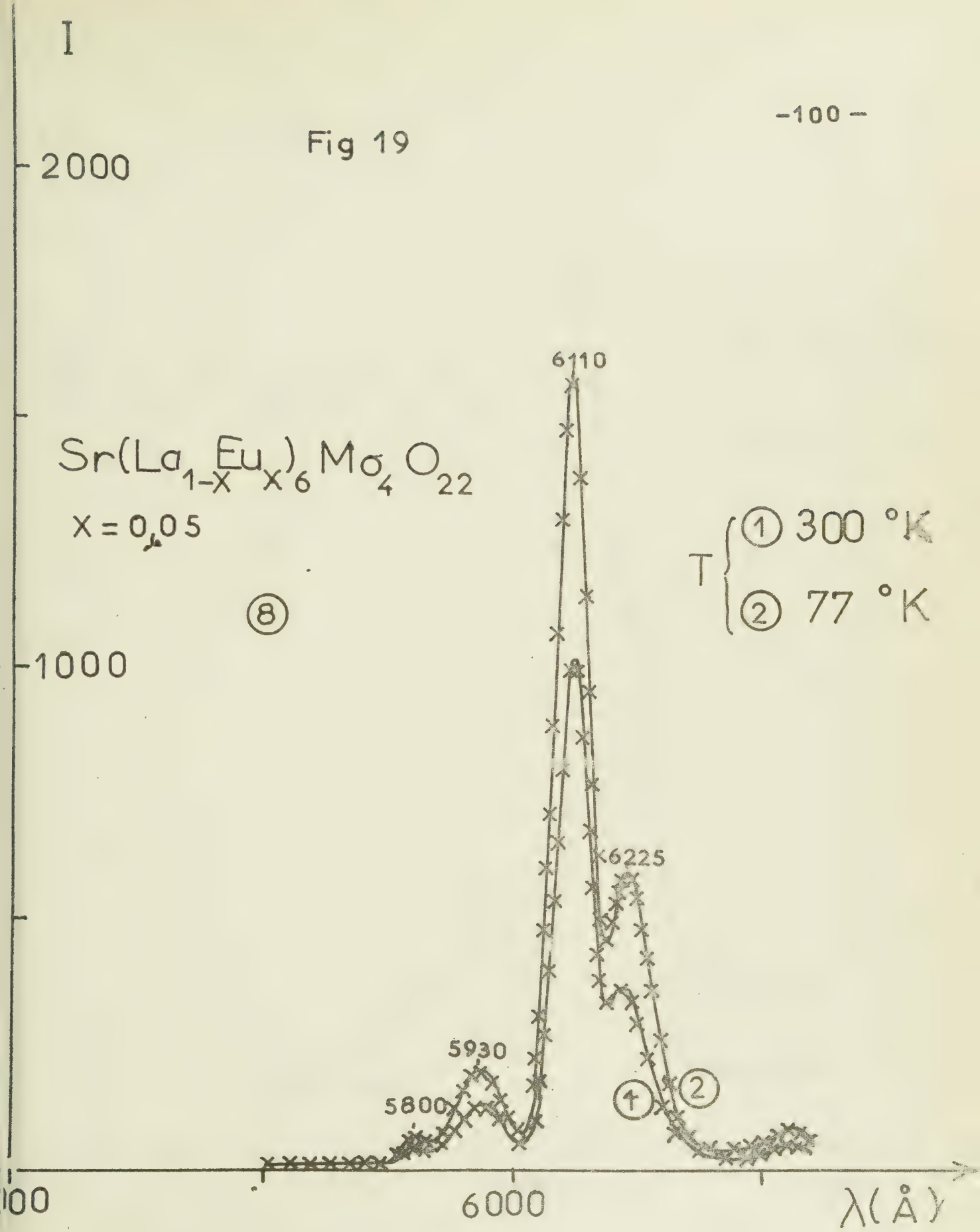

I
2000
1000
6110
6225
5930
5800
$Sr(La_{1-x}Eu_x)_6Mo_4O_{22}$
x = 0,05
8
T
1 300 °K
2 77 °K
1
2
100
6000
λ(Å)

Fig 20

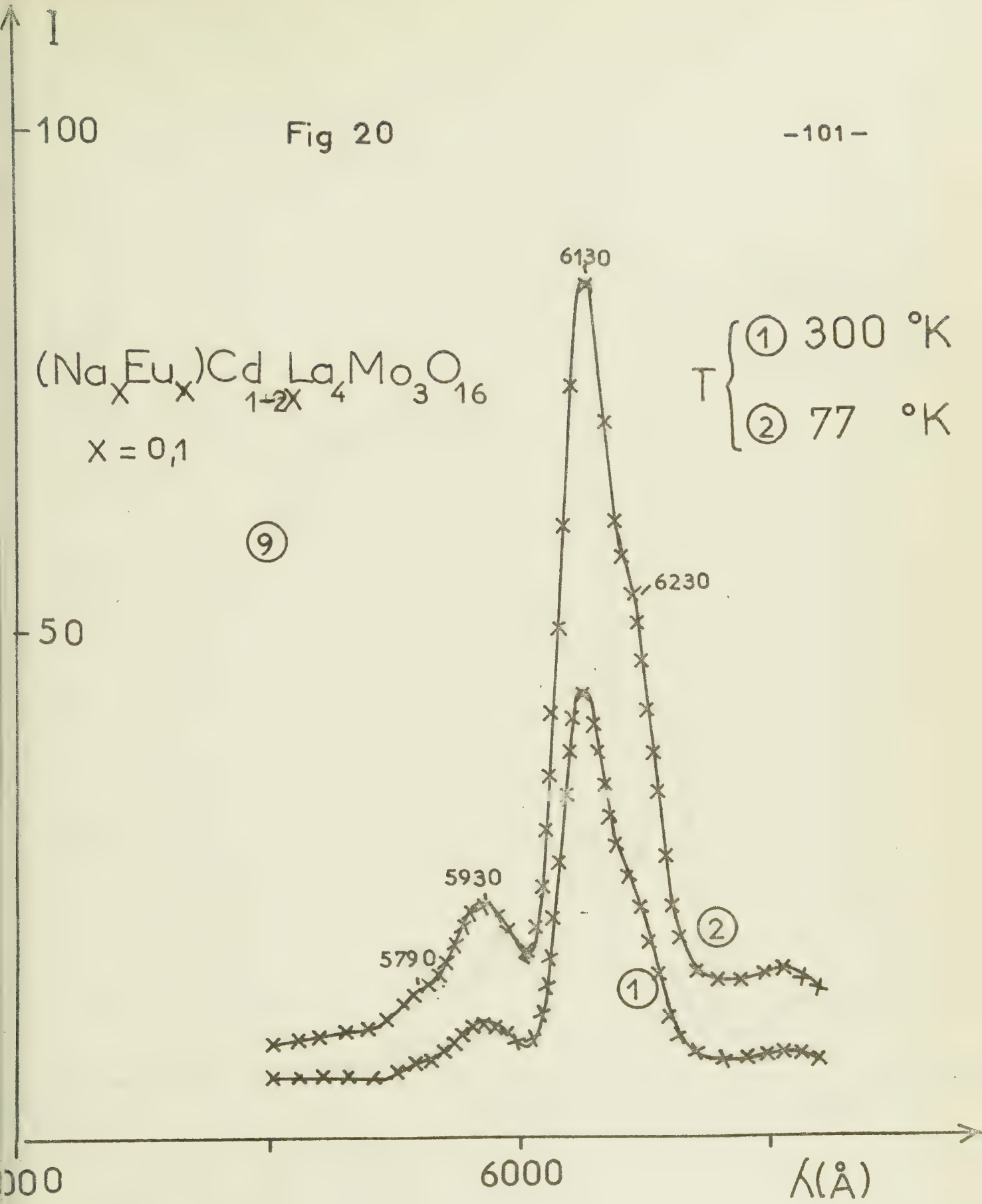

I
100
50
$(Na_xEu_x)Cd_{1-2x}La_4Mo_3O_{16}$
x = 0,1
9
T
1 300 °K
2 77 °K
6130
6230
5930
5790
2
1
6000
λ(Å)

Fig 21

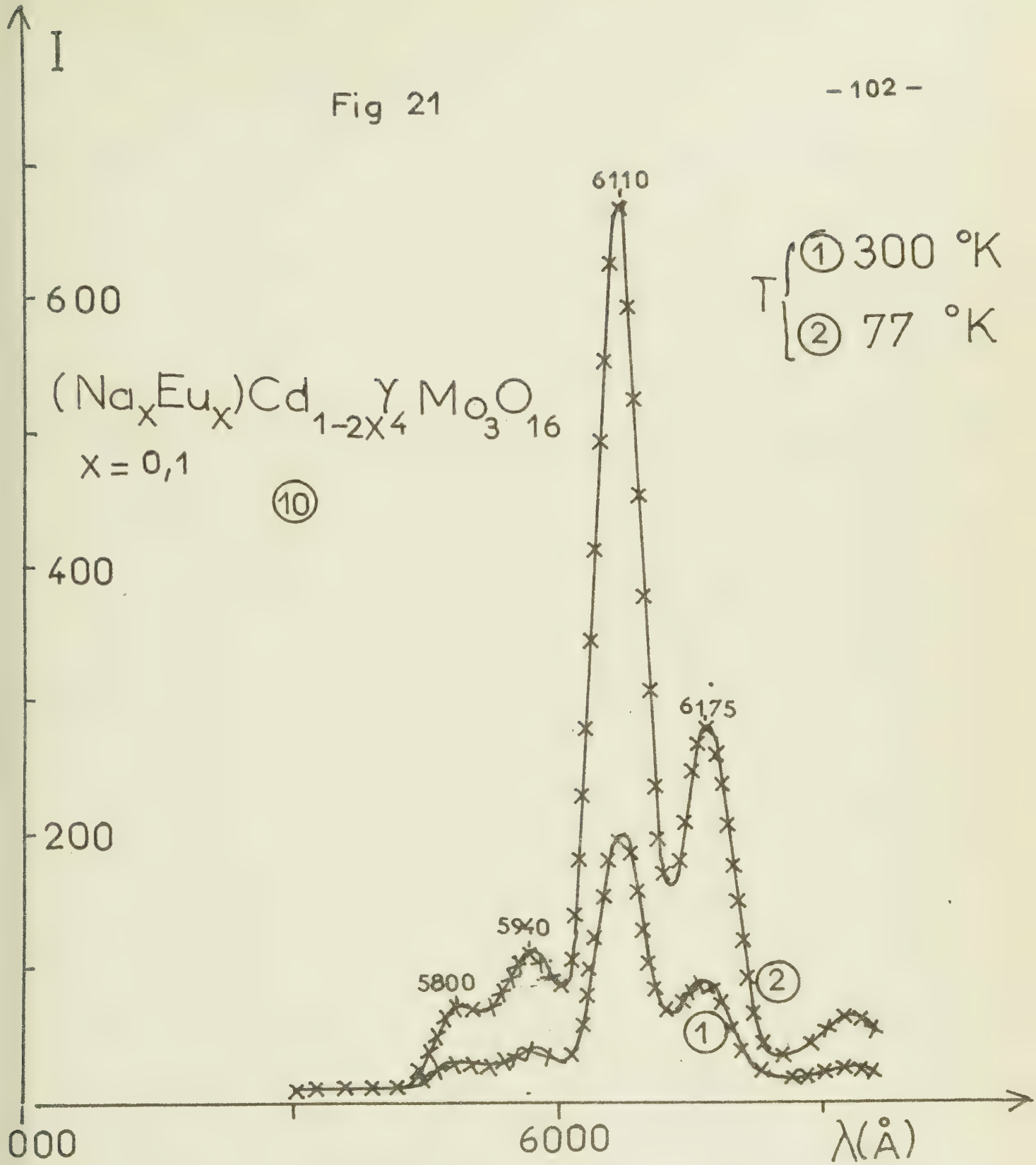

I
600
400
200
000
6000
λ(Å)
6110
6175
5940
5800
T
① 300 °K
② 77 °K
$(Na_xEu_x)Cd_{1-2x}Y_4Mo_3O_{16}$
x = 0,1
⑩
①
②

Fig 22

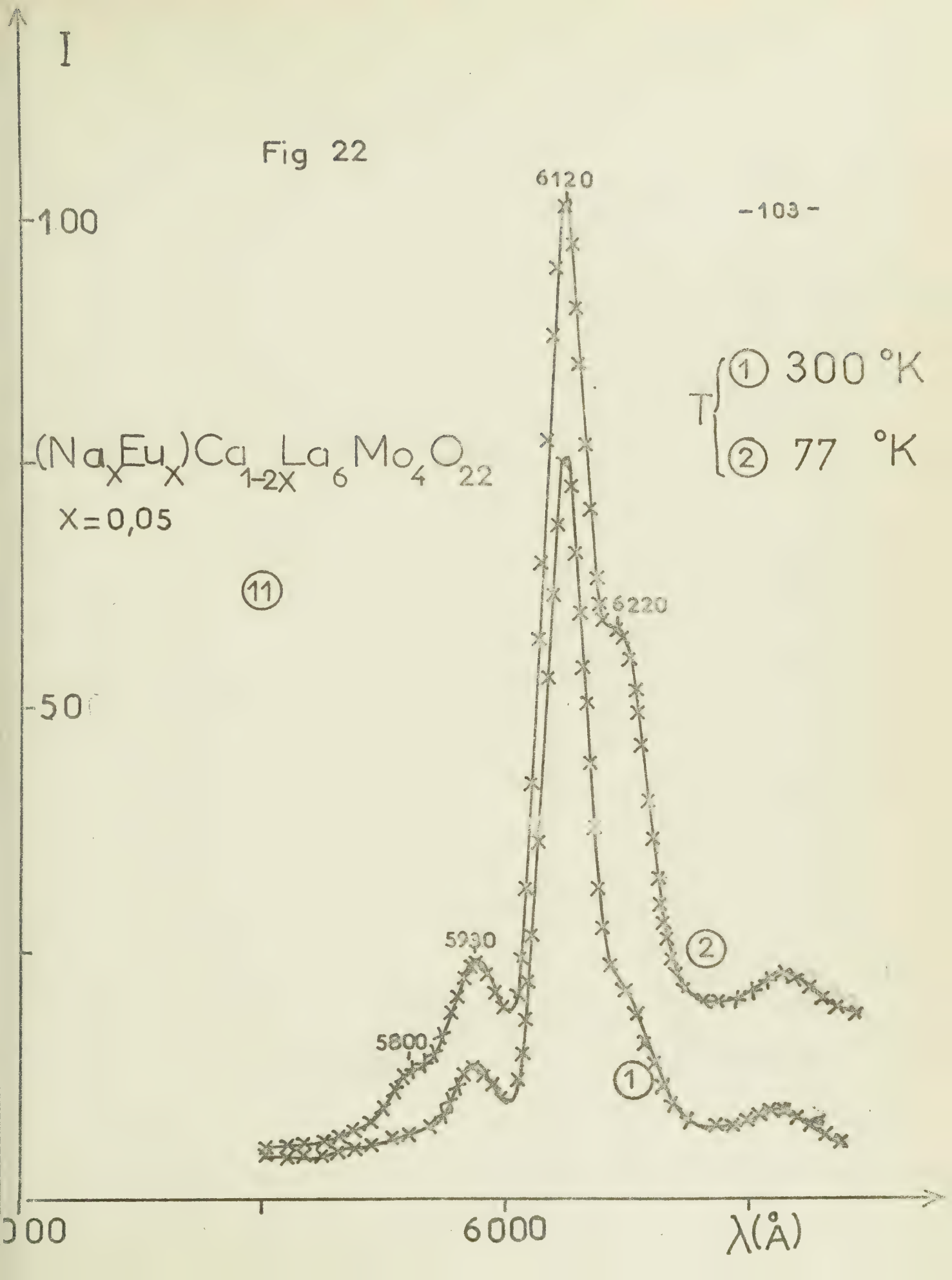

I
100
50
6120
6220
5930
5800
(Na$_x$Eu$_x$)Ca$_{1-2x}$La$_6$Mo$_4$O$_{22}$
x=0,05
11
T
① 300 °K
② 77 °K
②
①
6000
λ(Å)

Fig 23

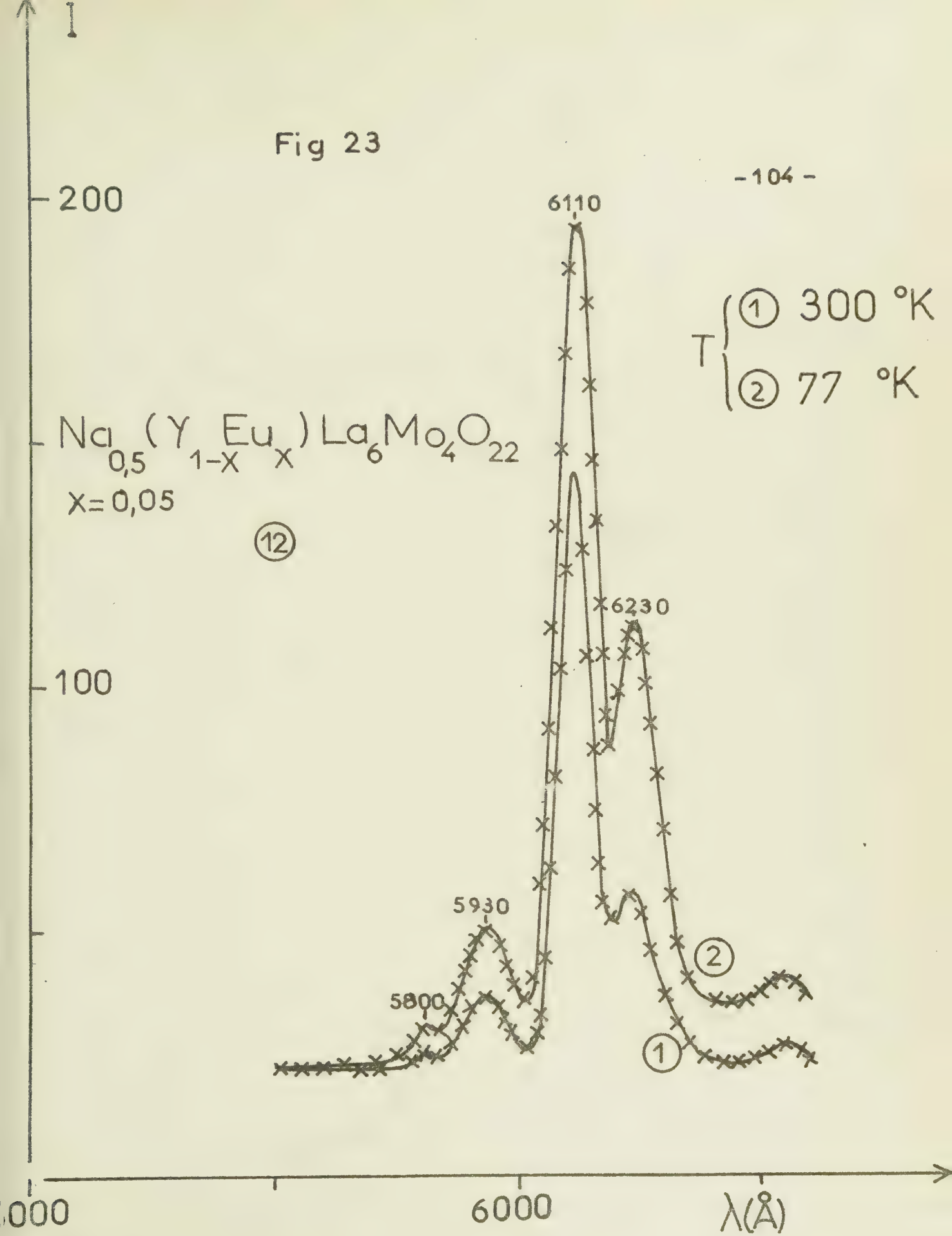
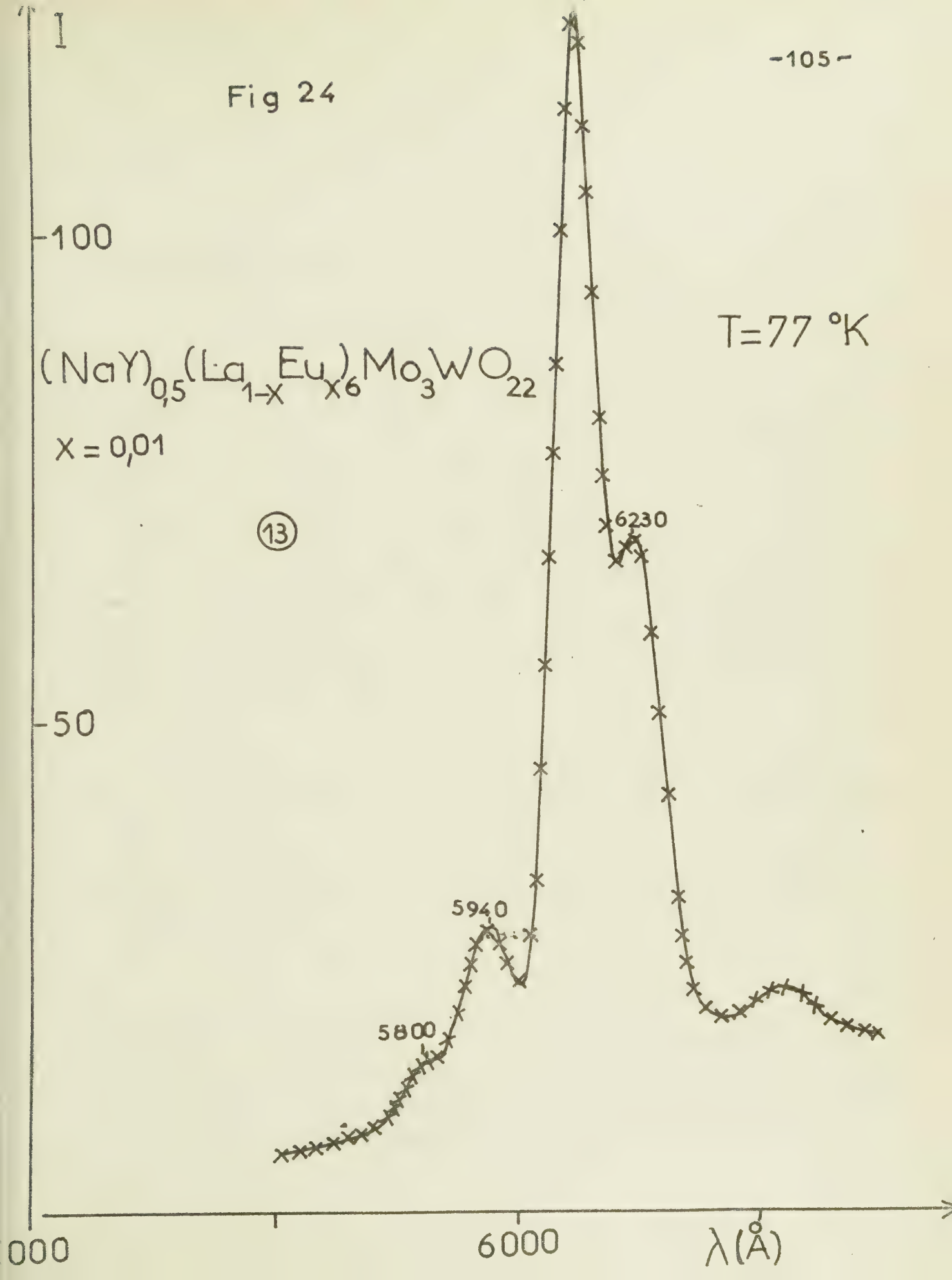

I
200
100
6110
6230
5930
5800
T
① 300 °K
② 77 °K
$Na_{0,5}(Y_{1-x}Eu_x)La_6Mo_4O_{22}$
x = 0,05
⑫
②
①
6000
λ(Å)

Fig 24


I
100
50
$(NaY)_{0,5}(La_{1-x}Eu_x)_6Mo_3WO_{22}$
x = 0,01
13
T=77 °K
6230
5940
5800
000
6000
λ(Å)

1) SUBSTITUTION de Ln^{3+}

a) Composés au Cadmium

- $Cd(La_{0,95}Eu_{0,05})_4 Mo_3 O_{16}$ (3). Les essais effectués avec des concentrations en Eu^{3+} de 1, 2, 5 % ne montrent aucune modification dans les spectres qui sont différents de (1) et (2) en ce sens qu'ils semblent dus à une émission de Eu^{3+} dans un site un peu plus symétrique car les deux groupes de raies du niveau $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$ sont rassemblés. Toutefois la raie à 5800 Å ($^5Do \longrightarrow {}^7Fo$) dont l'existence limite le site à certaines symétries n'a pas totalement disparue. Le rapport d'intensités $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$ / $^5Do \longrightarrow {}^7F_1$ reste pratiquement inchangé par rapport à (1) ou (2). On note la présence d'un groupe de raies provenant certainement du niveau $^5D_1 \longrightarrow {}^7F_2$ à 5630 Å lorsque l'on opère à 77° K.

- $Cd(Y_{0,99}Eu_{0,01})_4 Mo_3 O_{16}$ (4). Pour des concentrations en Eu^{3+} allant de 1 à 5 % l'intensité lumineuse double mais le spectre se modifie très légèrement. Avec 1 % le spectre est parfaitement identique à $(Y_{0,98} Eu_{0,02}) Mo O_6$ (2) mais l'intensité est 10 fois moins importante. Le rapport des intensités est conservé. Avec 2 % il n'y a aucune différence et avec 5 % on note un léger déplacement de la raie à 6 270 Å (6270 Å - 6255 Å).

- $Cd (Gd_{0,95} Eu_{0,05})_4 Mo_3 O_{16}$ (5). Le rapprochement des deux groupes de raies de la transition $^5Do - {}^7F_2$ est plus accentué (6120 - 6230) que pour (4) la raie $^5Do \rightarrow {}^7Fo$ s'est affaiblie ainsi que le rapport d'intensités $^5Do \rightarrow {}^7F_2$ / $^5Do \rightarrow {}^7F_1$ toujours par rapport à (4). A 77° K le groupe relatif à $^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ est apparent.

b) Composés au Calcium et au Strontium

- Ca $(La_{0,99}\ Eu_{0,01})_6\ Mo_4\ O_{22}$ (6). L'intensité émise est très importante (les intensités données sur les figures 12 - 25 sont comparatives mais données en unités arbitraires).

On note que le groupe des raies $^5Do \longrightarrow {}^2F_2$ n'est pas scindé comme pour (1) et (2) mais pas non plus unique comme pour (3). Le groupe $^5Do \longrightarrow {}^7Fo$ est très peu prononcé.

- Ca $(Gd_{0,95}\ Eu_{0,05})_6\ Mo_4\ O_{22}$(7). Ici le groupe $^5Do \rightarrow {}^7F_2$ est très scindé et il est proche du spectre (5) avec toutefois une intensité 25 fois plus importante. Ces deux groupes ont des intensités beaucoup plus comparables que dans la plupart des autres cas.

- Sr $(La_{0,95}\ Eu_{0,05})_6\ Mo_4\ O_{22}$ (8). Le spectre est parfaitement identique à celui du composé au calcium (6). Son intensité est comparable à celle du produit au calcium dopé à 5 % d'Eu^{3+} (ce spectre n'est pas reproduit ici). C'est à dire environ 40 fois celle du produit au Cadmium (3).

Le niveau $^5Do \longrightarrow {}^7Fo$ est assez marqué.

2) SUBSTITUTION de M^{2+}

a) Composés au Casmium

- $(Na_{0,1}\ Eu_{0,1})\ Cd_{0,5}\ La_4\ Mo_3\ O_{16}$ (9). Ce spectre est intermédiaire entre (3) et (6) car le deuxième groupe de raies de $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$ commence à se marquer. Son intensité est environ 3 fois celle de (3).

- $(Na_{0,1}\ Eu_{0,1})\ Cd_{0,8}\ Y_4\ Mo_3\ O_{16}$ (10). Ce spectre est identique aux spectres (2) et (4), mais son intensité est de 2 fois celle de (2) et 20 fois celle de (4).

b) Composé au Calcium

- $(Na_{0,05}\ Eu_{0,05})\ Ca_{0,9}\ La_6\ Mo_4\ O_{22}$ (11). Ce spectre est identique à (6).

c) Autres composés

- $Na_{0,5}\ (Y_{0,45}\ Eu_{0,05})\ La_6\ Mo_4\ O_{22}$ (12). Ce spectre est à la fois proche de (1) (pour les positions de ses raies) et de (2) pour le rapport d'intensité des deux groupes de raies de la transition $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$. Il s'apparente aussi à (7) et (8).

- $(Na_{0,5}\ Y_{0,5})\ (La_{0,99}\ Eu_{0,01})_6\ Mo_3\ WO_{22}$ (13). Ce spectre est très proche de ceux de (6) et (8).

D - CONCLUSION

De l'examen comparatif de ces spectres entre eux et avec ceux de $(La_{0,95}\ Eu_{0,05})_2\ Mo\ O_6$ (1) et $(Y_{0,98}\ Eu_{0,02})_2\ Mo\ O_6$ (2) il ressort :

a) Dans le cas des produits à l'Yttrium(4) (10) l'ion Eu^{3+} se trouve dans un site identique à celui du produit (2) que l'on ait dopé le site Y^{3+} ou celui de Cd^{2+}.

b) Les produits au Lanthane offrent un bel aspect de variation continue avec (3) (9) (6) (13) (8) (12) par l'éclatement progressif mais très net du groupe $^5Do \longrightarrow {}^5F_2$ ce qui peut être interprété avec prudence comme une modification structurale sans doute très légère.

Si pour (8) nous avons un spectre se rapprochant de celui de (1) avec toutefois un sommet à 6110 Å au lieu de 6090 Å au lieu de 6230 Å, pour (12) le rapport d'intensité des deux groupes de raies de la transition $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$ permet de rapprocher ce spectre du spectre (2).

Le cas du spectre (3) est intéressant car il semble que pour ce corps la structure soit un peu plus symétrique (Sous-niveaux moins séparés). En effet, la symétrie du site est peut-être identique pour toute cette série mais le fait que les raies soient plus proches signifie que la distorsion par rapport à une symétrie plus élevée est plus faible.

c) Les spectres au Gadolinium, en particulier celui avec le calcium, semblent mieux définis, ce qui est normal, car c'est avec le Gadolinium que l'ion Eu^{3+} de par sa présence ne modifie pratiquement par l'entourage en raison de l'identité de taille entre les deux ions Gd^{3+} et Eu^{3+}. La distorsion qu'il provoque lorsqu'il se substitue à Ln^{3+} est nette dans le cas des composés à l'Yttrium puisque les spectres obtenus avec une concentration en Eu^{3+} de 5 % sont un peu différents de ceux issus des composés dopés à 1 %.

La position d'un sommet à 6230 Å de (5) rapproche ce spectre de celui de (1) mais ce même sommet pour (7) est à 6250 Å. Les rapports d'intensité des deux groupes de la transition $^5Do \longrightarrow {}^7F_2$ par contre sont plutôt en accord avec celui de (2).

d) Les produits au Cadmium sont pratiquement éteints alors que ceux au Calcium et au Strontium présentent une bonne emission lumineuse (2 à 3 fois plus importante que celle d'une scheelite comme $(Na_{0,1}\ Eu_{0,1})\ Cd_{0,8}\ MoO_4$ et 10 fois celle de $(Na_{0,1}\ Eu_{0,1})\ Ca_{0,8}\ MoO_4$).

Le fait de doper avec des scheelites du type $(Na_{0,05}\ Eu_{0,05})\ Cd_{0,8}\ Mo\ O_4$ exalte l'émission en multipliant son intensité par 2 ou 3 par rapport au produit (3). Cela indique que l'environnement de l'ion Eu^{3+} s'est modifié et a substitué aux voisins Cd^{2+} des ions Na^{+} alcalins qui permettent une émission plus intense. Nous n'entrerons pas dans le détail à ce sujet mais c'est un phénomène très courant dans les scheelites lié à des facteurs tels que l'énergie de liaison de l'ion dans le cristal. Une approximation de la valeur de cette énergie est donnée, comme dérivant du modèle ionique de la sphère rigide, par l'équation de BORN qui tient compte des forces d'attraction et de répulsion entre anions et cations mais non du changement dans la polarisation du nuage électronique relatif aux oxygènes qui entourent l'ion Eu^{3+}.

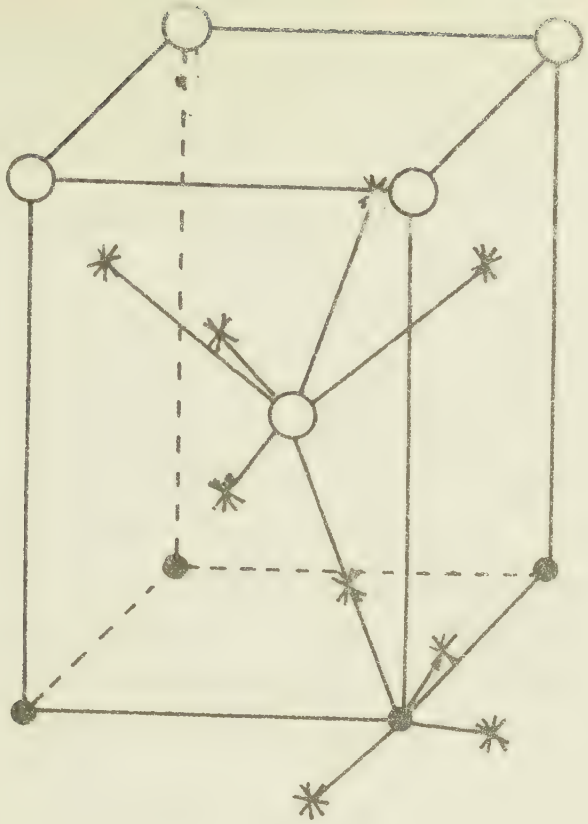
Les spectres obtenus à température de l'azote liquide (77°K) sont plus intenses que ceux obtenus à 300°K, ce qui est dû au facteur d'agitation thermique, mais nous n'avons pas observé d'émission de matrice à 77°K et ainsi nous n'avons pas eu la possibilité d'étudier des transferts de charges existant pour certains molybdates et tungstates.

e) Le fait de doper le site de Lu^{3+} ou de M^{2+} conduit à des spectres identiques ou presque ce qui implique que l'ion Eu^{3+} émet dans un site toujours semblable. Ceci peut s'expliquer comme suit :

- soit l'ion Eu^{3+} se déplace par rapport aux sites occupés dans les produits dopés de départ et rend ainsi aléatoires les essais de localisation de Eu^{3+} sur un site déterminé

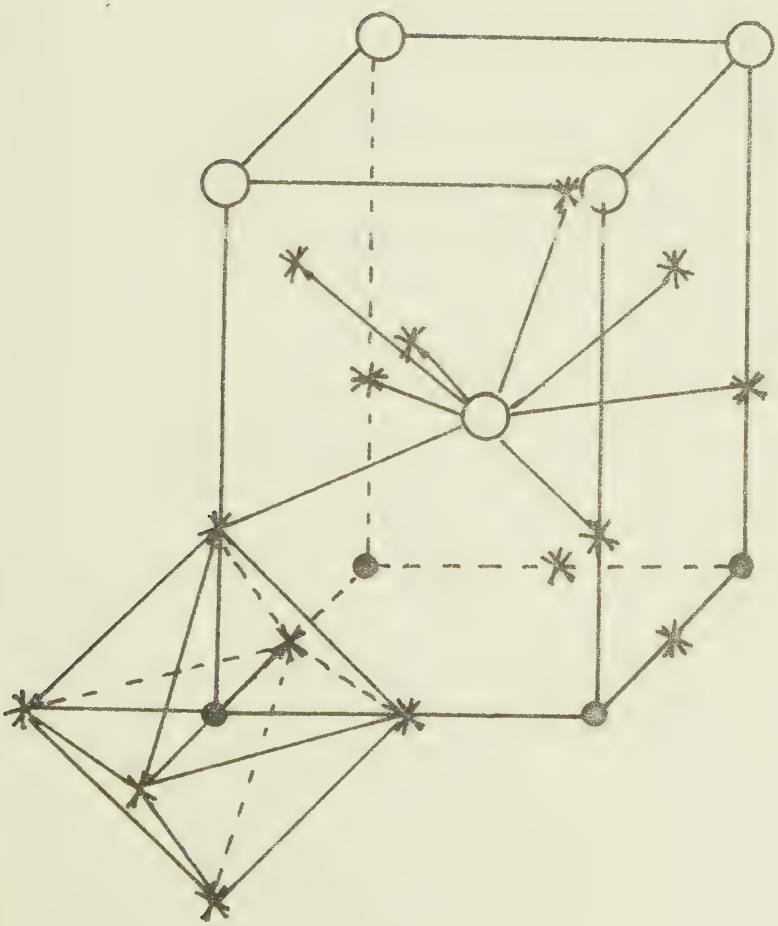
- soit certains ions Ln^{3+} et M^{2+} occupent des sites identiques ce qui va dans le sens de la conclusion concernant les domaines d'existence (partie II, § III).

Fig 26



a) TYPE

La_2MoO_6



b) TYPE

Bi_2NbO_5F

○ Ln^{3+}

● Mo^{6+}

✳ O^{2-}

De toutes ces informations celle qui doit être mise en relief, car elle est précise et capitale pour notre étude structurale, est celle-ci : dans $Cd\ Y_4\ Mo_3\ O_{16}$ le ou un des sites de Y^{3+} est identique à celui qu'il occupe dans $Y_2\ Mo\ O_6$ (type $Bi_2\ Nb\ O_5\ F$; Fig 26 b) et nous pouvons extrapoler ce résultat aux terres rares comme Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+} à cause de l'isotypie structurale entre leurs molybdates et les phases "fluorines" obtenues.

V - ETUDE des SPECTRES D'ABSORPTION dans L'INFRA ROUGE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

A - INTRODUCTION

Les spectres d'absorption IR d'un certain nombre de molybdates ont été publiés mais sauf dans des cas très rares de sites très symétriques (spinelles, scheelites) aucune interprétation théorique n'a été tentée. Cependant quelques assignations de bandes ont été données dans le cas d'un groupement $Mo\ O_4^{=}$ lorsque celui-ci n'est pas de symétrie tétraédique (Td).

Toutefois si des calculs théoriques sont difficilement entreprenables, dans la majorité des cas, les spectres IR des molybdates se justifient du fait qu'ils sont la plupart du temps spécifiques d'un seul composé, d'où possibilité d'identification ce qui est précieux pour les polyanions (75) et qu'ils permettent parfois de savoir si le groupe anionique est du type MoO_4 tétraédique ou MoO_6 octaédrique. Il se trouve en effet que la majorité des entourages de l'ion Mo^{6+} dérivent de l'un ou de l'autre type tout en n'ayant, malheureusement, que très peu souvent la symétrie Td ou Oh.

B - DISCUSSION des RESULTATS

Dans nos composés de départ, nous avons pour les scheelites, un entourage $Mo\ O_4$ et pour les molybdates de lanthanides :

$Mo\ O_4$ pour Ln de La $\longrightarrow$ Nd type $La_2\ Mo\ O_6$ (77) (Fig 26 a)
$Mo\ O_6$ pour Ln de Sm $\longrightarrow$ Lu et Y type $Bi_2\ Nb\ O_5\ F$ (78) (FIG 26 b)

l'octaèdre MoO_6 est déformé et sa distorsion croît avec le rayon ionique de la terre rare.

Nous pouvions donc avoir dans nos composés soit l'un ou l'autre des entourages soit même les deux. Pour pouvoir mieux juger nous avons aussi fait les spectres IR de produits de départ tels que La_2MoO_6, Y_2MoO_6, Gd_2MoO_6 qui ont servi de base de comparaison. Les spectres obtenus comme le montrent les figures (27,28 et le tableau 33 ne sont pas très fins mais il est possible de noter que d'une part, les spectres de nos divers composés type "fluorine" sont identiques à quelques détails près et que d'autre part, leur allure s'apparente à celle du spectre de La_2MoO_6 ; ce qui indiquerait que l'entourage est du type MoO_4.

Le fait que les spectres des composés (sauf peut-être celui au Thulium) présentent quatre pics au lieu de deux pour La_2MoO_6 dans la région 750 - 900 cm^{-1} peut trouver son explication dans un abaissement de symétrie du site de l'ion Mo^{6+}.

Nous allons examiner suivant la symétrie du groupe MoO_4 les vibrations qui sont actives en IR et les fréquences qui ont été publiées pour quelques composés.

Pour un ion tétraédrique MoO_4 il y a quatre vibrations normales ν_1 (A_1) ν_2 (E) ν_3 (T_2) ν_4 (T_2) dont les fréquences fondamentales données par BUSTY et KELLER (69) pour l'ion en solution sont (en cm^{-1}) : 894, 407, 833, 318.

TABLEAU XXXIII

BANDES en cm^{-1}

Gd_2MoO_6	Y_2MoO_6	La_2MoO_6	$CdTm_4Mo_3O_{16}$	$CdY_4Mo_3O_{16}$	$CdGd_4Mo_3O_{16}$
410 f	415-580 F	400-430 F	400-430 F	400-470 F	400-430 F
{440, 460} m					
490 m		490 F	(510 ep)	505 F	490 m
515 m					
535 ep					
565 ep					
705 F	705 F		(715 ep)		
775 F	730-830 F		{(775), (815)} 780 F	{(770), (815)} 780 F	770 F
		770 F			815 F
845 ep					
855 m	855 F	855 F	855	855 F	855 F
			(890 ep)	890 ep	890 F

F = Fort

f = Faible

m = Moyen

ep = Epaulement

() = Pic de présence incertaine

TABLEAU XXXIII (suite)

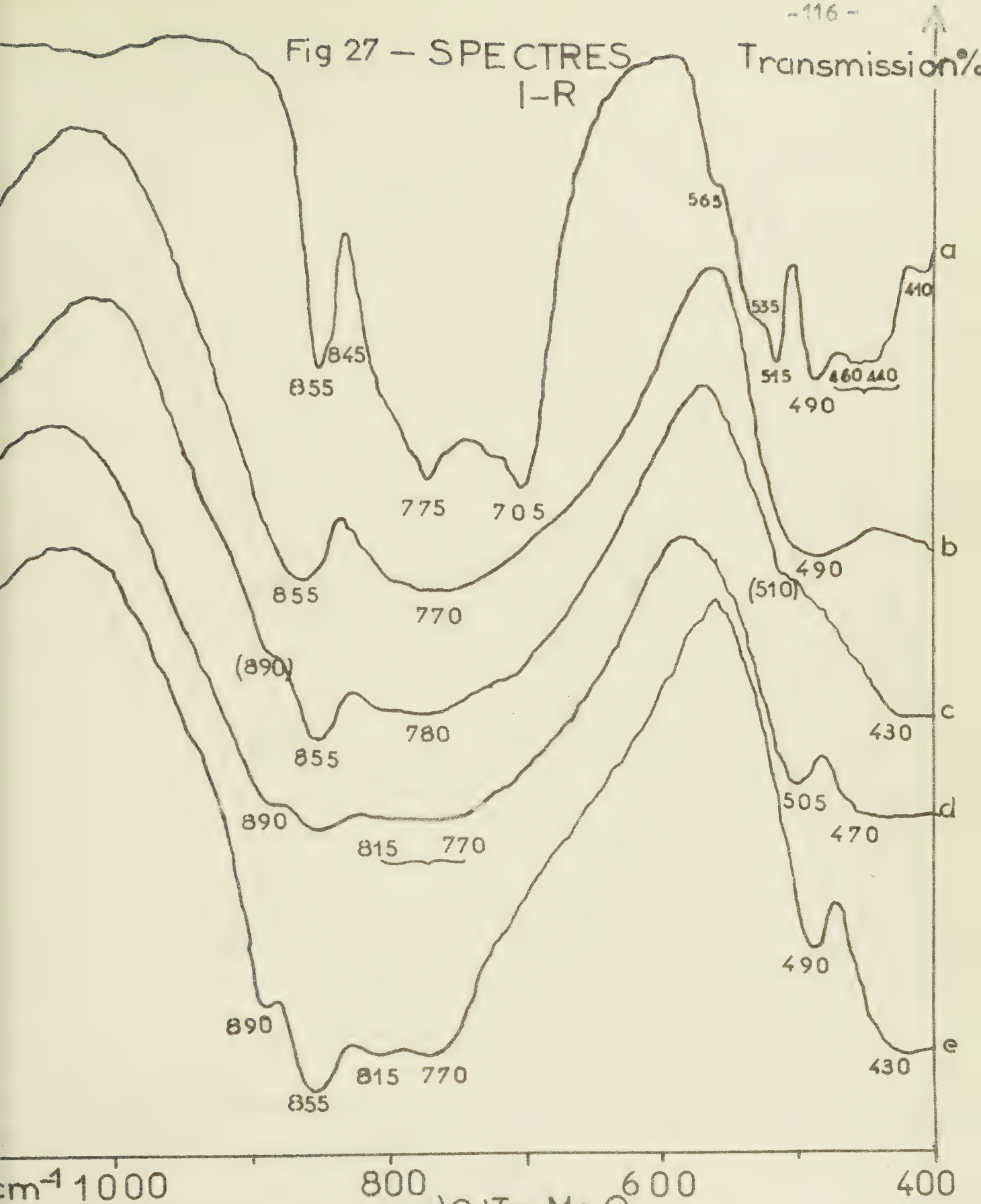
BANDES en cm^{-1}

$CaLa_4Mo_3O_{16}$	$CaLa_6Mo_4O_{22}$	$SrLa_6Mo_4O_{22}$
400-480 F	400 F	400 F
	465 F	465 F
		670 ep
	695 ep	700 ep
770 F	770 F	770 F
	805 F	795 F
855 F	845 F	840 F
895 F	885 ep	885 ep

F = Fort

ep = Epaulement

Fig 27 – SPECTRES I–R



a) Gd_2MoO_6

b) La_2MoO_6

c) $CdTm_4Mo_3O_{16}$

d) $CdY_4Mo_3O_{16}$

e) $CdGd_4Mo_3O_{16}$

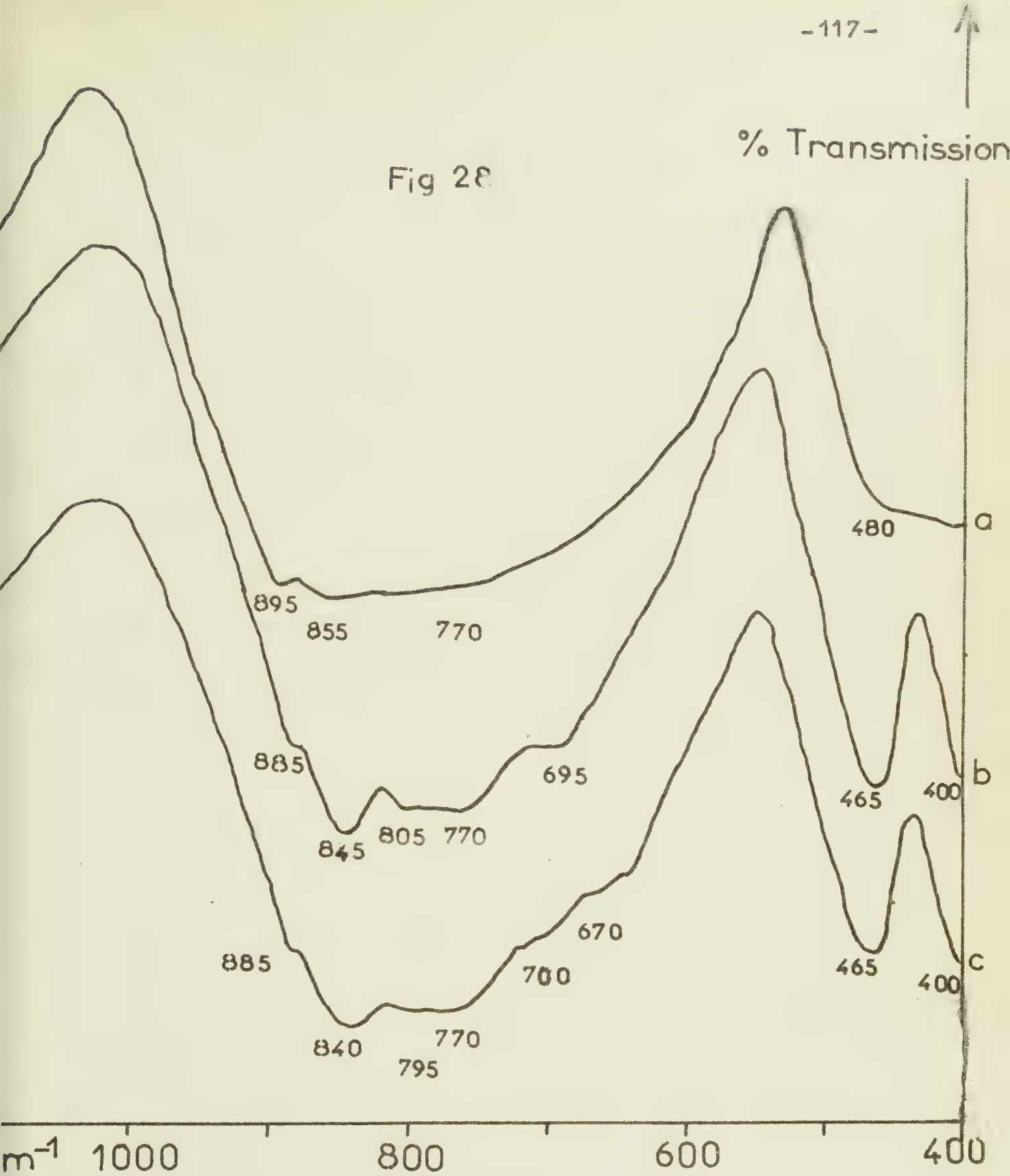


Fig 28

a) $CdLa_4Mo_3O_{16}$
b) $CaLa_6Mo_4O_{22}$
c) $SrLa_6Mo_4O_{22}$

a) Symétrie Td

Les molybdates $Ag_2 Mo O_4$, $Na_2 Mo O_4$ et $Na_2 W O_4$ ont une structure spinelle (groupe spatial O_h^7) et l'ion Mo^{6+} est coordonné tétraédriquement aux oxygènes. Dans une symétrie Td la seule transition active en Infra-Rouge est celle de la représentation T_2 (79) et les deux bandes à 835 et 820 cm^{-1} (ν_3 et ν_4) observées (69)(70) confirment l'hypothèse.

b) Symétrie S_4

Les composés qui ont la structure scheelite appartiennent au groupe d'espace C_{4h}^6 avec une symétrie S_4 pour l'ion Mo^{6+} ou W^{6+}. La table de correlations des représentations pour les deux groupes ponctuels Td et S_4 donne :

Td		S_4
A_1	$\longrightarrow$	A
E	$\longrightarrow$	A + B
T_2	$\longrightarrow$	B + E

avec B et E activés en Infra-Rouge, ce qui donne comme vibrations visibles : ν_2(B), ν_3(B), ν_3(E), ν_4(B), ν_4(E). (Un calcul plus général sur les vibrations englobant les translations et les mouvements de torsion a été fait (71)(72).) Les spectres des scheelites observés confirme cela car ils ont :

- Deux bandes à 320 et 280 cm^{-1} identifiées (70) aux vibrations E et B de ν_4

- une bande large 370 - 430 cm^{-1} assignée à B de ν_2

- deux bandes (parfois non séparées, avec des fréquences décroissantes lorsque la taille du cation augmente 795 - 835 pour Ba W O_4 (70) 802 - 873 pour Ca Mo O_4 (73) dues aux vibrations E et B de ν_3.

Déjà pour une symétrie aussi simple les auteurs ne sont pas d'accord entre eux. Seule l'attribution des deux vibrations de ν_3 n'est pas contestée. Les fréquences 425 cm^{-1}, 318 cm^{-1} (pour $CaMoO_4$ ont été attribuées à ν_4(B) et ν_4(E) mais KHANNA et LIPPINCOTT (73) proposent une autre assignation : la bande à 425 cm^{-1} à ν_4(B) et ν_4(E) (très peu séparées) et la bande à 320 cm^{-1} à ν_2(B), la bande à 280 cm^{-1} serait due à une vibration de torsion.

C - SYMETRIES PLUS BASSES (C_{2v}, C_s par exemple)

La dégénérescence est entièrement levée pour ces deux groupes ponctuels :

Td		C_{2v}
A_1	$\longrightarrow$	A_1
E	$\longrightarrow$	$A_1 + A_2$
T_2	$\longrightarrow$	$A_1 + B_1 + B_2$

seule A_2 n'est pas active en IR ce qui donne huit vibrations. Quant à Cs, toutes les vibrations sont actives ce qui donne neuf bandes. Ce sont ces basses symétries que l'on trouve le plus souvent et en particulier dans des scheelites substituées du type $M^I Ln^{III} (Mo O_4)_2$.

ZAITSEV et Coll. (74) ont montré que la symétrie du site S_4 dans les scheelites normales tombe à C_{2v} ou Cs dans certaines de celles-ci.

Leur attribution de bandes est la suivante pour Cs Er $(Mo\ O_4)_2$

$\nu_1(A_1)$	$\nu_3(T_2)$	$\nu_4(T_2)$
931	860 ; 778 ; 695	404 (les spectres sont donnés de 400 à 4000 cm^{-1})

Les résultats sont plus probants pour $Na_2\ Mo\ O_4$, 2 $H_2\ O$ (69)(75) dont le groupe spatial est D_{2h}^{14} ou D_{2h}^{15}

$\nu_2(E)$	$\nu_4(T_2)$	$\nu_3(T_2)$	$\nu_1(A_1)$
inférieur à 300 cm^{-1}	307 ; 327 ; 342	805 ; (817 - 832) ; 854	897 cm^{-1}

Pour un environnement octaédrique il y a six modes normaux de vibrations $\nu_1(A_{1g})$ $\nu_2(E_g)$ $\nu_3(T_{1u})$ $\nu_4(T_{1u})$ $\nu_5(T_{2g})$ $\nu_6(T_{2u})$ ce qui donne 15 bandes pour une distorsion où la dégénérescence est levée. Ceci explique la complexité du spectre de $Gd_2\ Mo\ O_6$. Aucune assignation complète n'a été faite pour de tels groupes.

Puisque les spectres obtenus semblent être ceux d'un groupe $Mo\ O_4$ on peut essayer d'analyser un peu plus les résultats obtenus.

En ce qui concerne le spectre de $La_2\ Mo\ O_6$ où l'ion Mo^{6+} est dans un site de symétrie S_4 la bande à 400 cm^{-1} peut être attribuée à une vibration ν_4 (il serait nécessaire d'avoir le spectre d'absorption de la région 300 - 400 cm^{-1}) et les deux bandes

à 770 et 855 à $\nu_3(E)$ et $\nu_3(B)$. L'intensité de la bande $\nu_3(E)$ doit être le double de celle de $\nu_3(B)$ puisque ces deux bandes sont issues de $\nu_3(T_2)$ (triplement dégénérée) et que $\nu_3(E)$ est doublement dégénérée alors que $\nu_3(B)$ ne l'est pas ; c'est en effet le cas.

En ce qui concerne les phases "fluorines" dans la région 750 - 900 cm^{-1} au lieu des deux bandes de $La_2 Mo O_6$ nous en observons, pour presque toutes ces phases, quatre (très nettement pour le composé au Gadolinium 770 - 815 855 - 890 cm^{-1}). Ceci est explicable si la dégénérescence de ν_3 est totalement levée et si la vibration ν_1 inactive en IR pour les groupes Td et S_4 devient active. Nous aurions alors un site de plus basse symétrie que Td et S_4 comme pour (Cs Er ($Mo O_4$) et surtout comme pour $Na_2 Mo O_4$, 2 H_2O précédemment cités.

Nous noterons également l'existence d'une bande vers 490 cm^{-1} que l'on retrouve dans les spectres de $La_2 Mo O_6$ et de $Gd_2 Mo O_6$. De plus, certains spectres présentent des épaulements vers 700 cm^{-1}.

La bande 770 cm^{-1} $\nu_3(E)$ de $La_2 Mo O_6$ est plus fortement divisée et l'épaulement à 890 cm^{-1} $\nu_1(A_1)$ plus marqué lorsque la taille de la terre rare augmente dans nos phases fluorines.

D - CONCLUSION

L'étude des spectres IR des phases fluorines comparés à ceux des molybdates constituants montre que les ions Mo^{6+} sont à entourage type $Mo O_4$ avec une symétrie pratiquement identique à S_4 pour $Cd Tm_4 Mo_3 O_{16}$ symétrie qui s'abaisse lorsque la taille de Ln^{3+} augmente, de Tm^{3+} à Gd^{3+}. Le spectre de $Cd La_4 Mo_3 O_{16}$ n'est pas très fin mais il semble toutefois que dans ce composé la symétrie de $Mo O_4$ soit plus élevée que Cs ou C_{2v}.

VI - HYPOTHESE STRUCTURALE

:-:-:-:-:-:-:

A - INTRODUCTION

Les deux résultats certains que nous ayons obtenus jusqu'à présent en luminescence cristalline et en spectroscopie Infra-Rouge sont :

a) dans $Cd\ Y_4\ Mo_3\ O_{16}$ l'entourage ou un des entourages de Y^{3+} est identique à celui de Y^{3+} dans $Y_2\ Mo\ O_6$ (type $Bi_2\ Nb\ O_5\ F$ Fig 26 b)

b) dans $Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$ l'entourage de l'ion Mo^{6+} est du type $Mo\ O_4$ avec pratiquement une symétrie S_4 qui est celle de $Mo\ O_4$ dans $Ca\ Mo\ O_4$ et $La_2\ Mo\ O_6$ (Fig 26 a).

Nous avons la chance d'avoir des spectres de poudre concernant $Cd\ Ho_4\ Mo_3\ O_{16}$, $Cd\ Er_4\ Mo_3\ O_{16}$, $Cd\ Yb_4\ Mo_3\ O_{16}$ et surtout $Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$ (Fig 29) très bien définis, avec un fond nul pour un angle $\theta > 13°$. Sur le spectre de $Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$ des raies d'intensité voisine de 0,1 % sont visibles.

Le fait d'avoir cinq spectres isotypes nous a également permis, par comparaison, de nous assurer d'une manière incontestable de l'existence de certaines raies. Sur le spectre de $Cd\ Y_4\ Mo_3\ O_{16}$ les intensités des raies de surstructure sont totalement différentes de celles des autres spectres car le facteur de diffusion atomique de Y^{3+} n'est guère supérieur à la moitié de celui de Tm^{3+}.

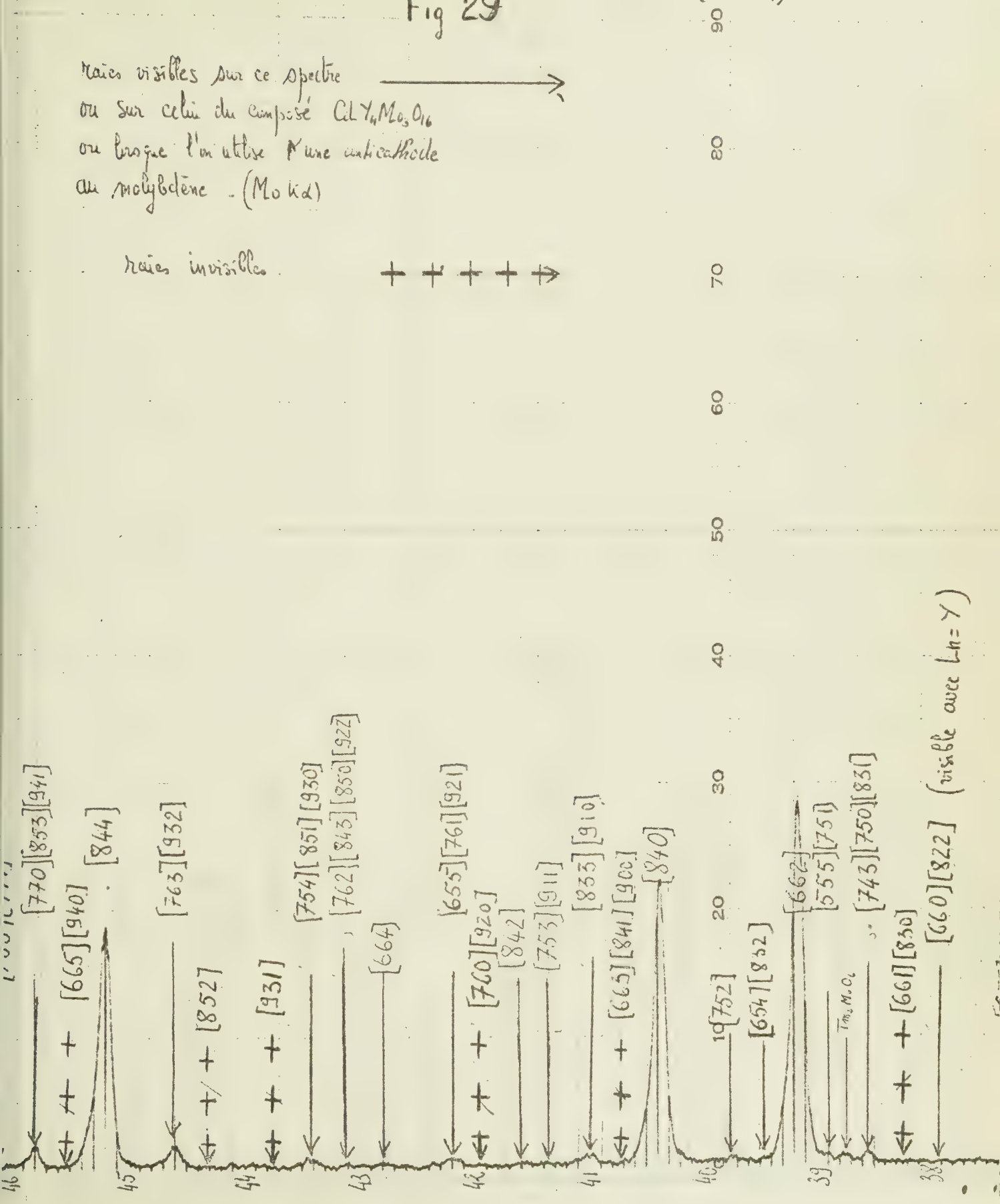
$CdTm_4Mo_3O_{16}$

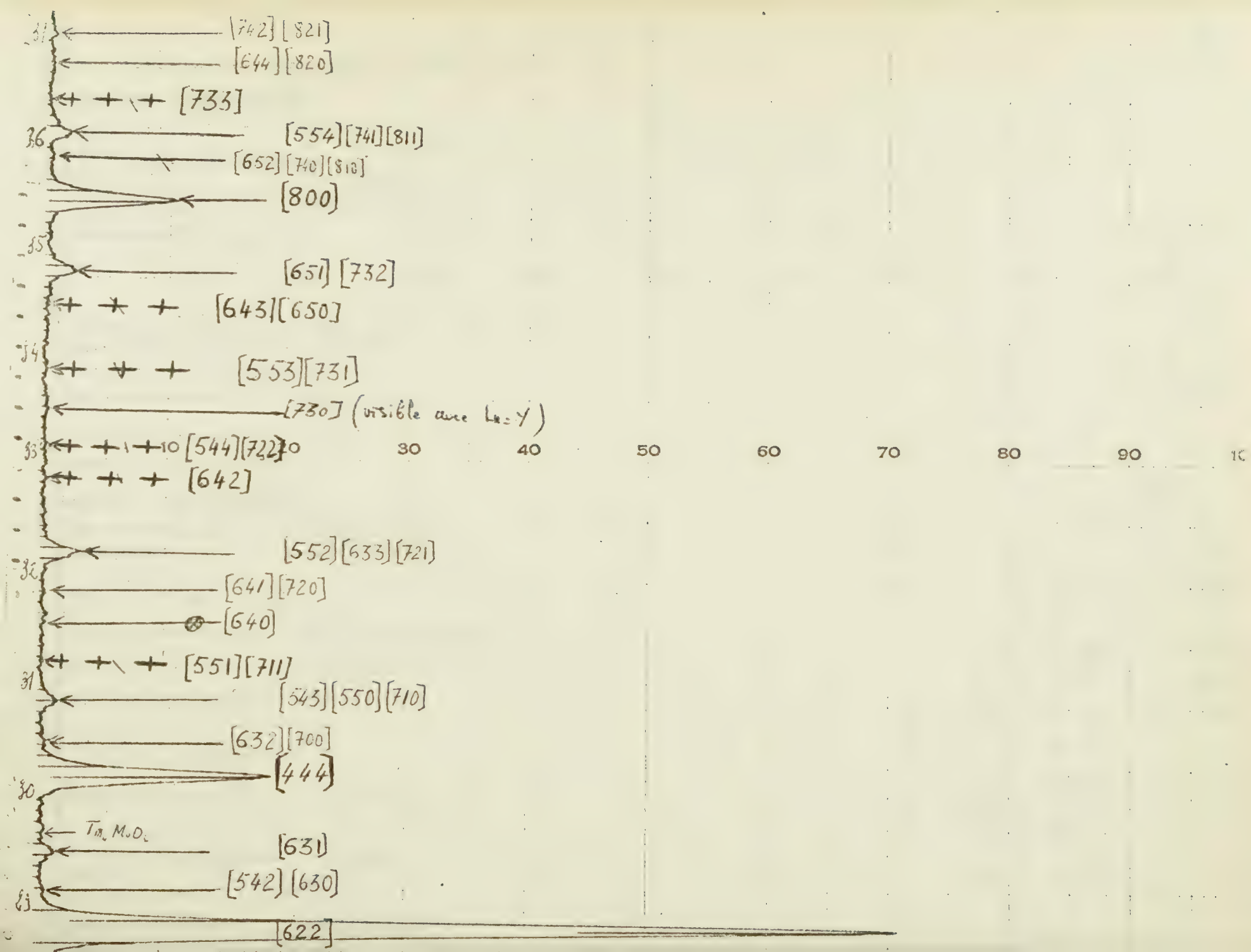
Fig 29

Anti-Cathode au Cuivre ($CuK\alpha_1$)

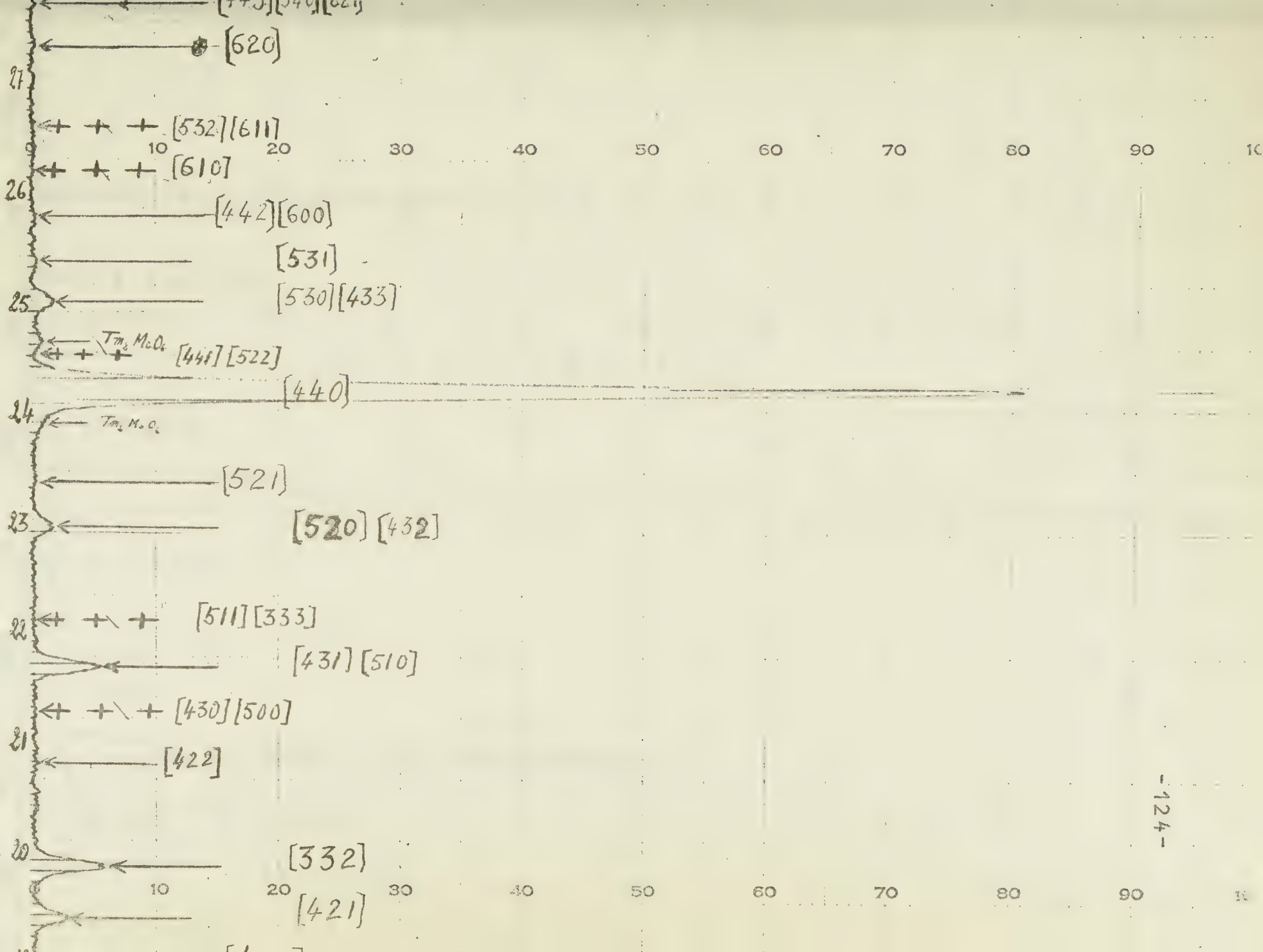
raies visibles sur ce spectre ou sur celui du composé $CdY_4Mo_3O_{16}$ ou lorsque l'on utilise une anticathode au molybdène (Mo Kα)

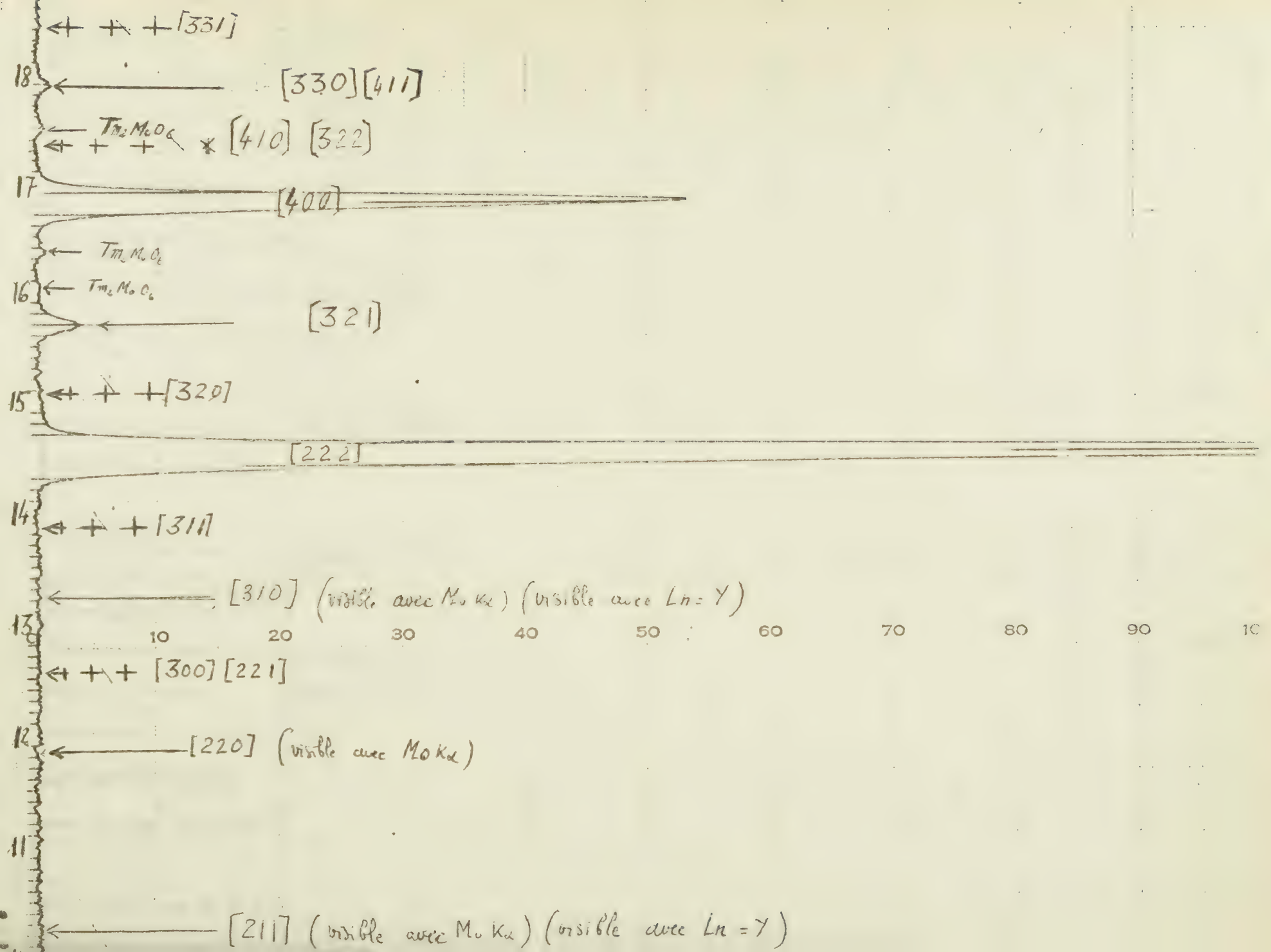
raies invisibles

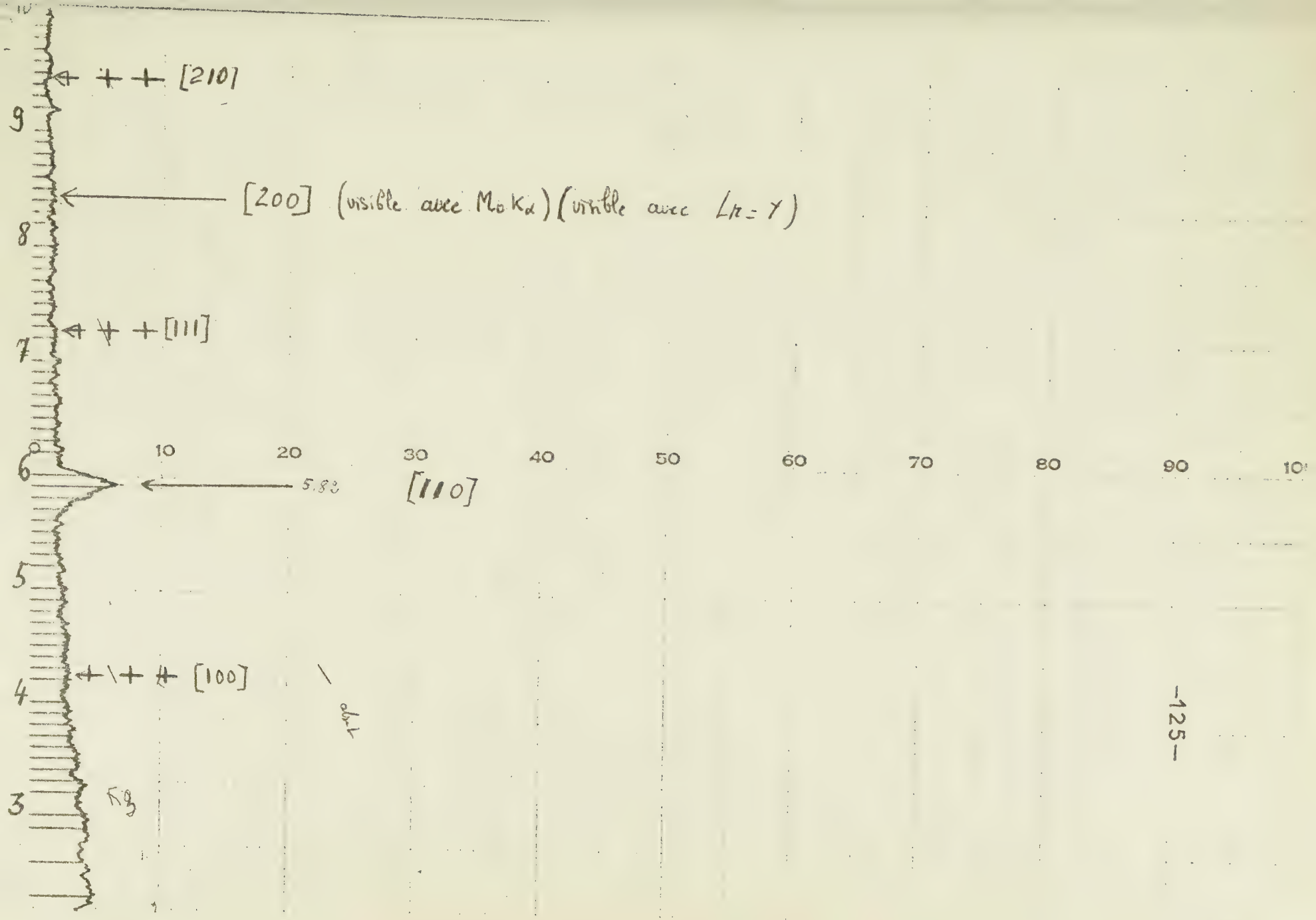




[742] [821]
[644] [820]
[733]
[554] [741] [811]
[652] [740] [810]
[800]
[651] [732]
[643] [650]
[553] [731]
[730] (visible avec Lu = Y)
[544] [722]
[642]
[552] [633] [721]
[641] [720]
[640]
[551] [711]
[543] [550] [710]
[632] [700]
[444]
Tm. M.O.
[631]
[542] [630]
[622]
10
20
30
40
50
60
70
80
90


[620]
27
[532][611]
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 10
[610]
26
[442][600]
[531]
25
[530][433]
Tm_2MoO_4
[441][522]
[440]
24
Tm_2MoO_4
[521]
23
[520][432]
22
[511][333]
[431][510]
[430][500]
21
[422]
20
[332]
10 20 30 40 50 60 70 80 90
[421]


[331]
18
[330] [411]
Tm_2MoO_6
[410] [322]
17
[400]
Tm_2MoO_6
16
Tm_2MoO_6
[321]
15
[320]
[222]
14
[311]
[310] (visible avec Mo Kα) (visible avec Ln = Y)
13
10 20 30 40 50 60 70 80 90 10
[300] [221]
12
[220] (visible avec Mo Kα)
11
[211] (visible avec Mo Kα) (visible avec Ln = Y)


[210]
[200] (visible avec Mo Kα) (visible avec Lα = γ)
[111]
10
20
30
40
50
60
70
80
90
5.83
[110]
[100]
9
8
7
6
5
4
3

Ainsi des raies comme 211 ; 310 ; apparaissent pour lui avec une anticathode au Cuivre ; ce qui n'est pas le cas pour Cd Tm_4 Mo_3 O_{16}. Nous avons aussi fait des essais en chambre DEBYE - SHERRER avec une anticathode au molybdate (raie Mo Kα) ce qui nous a permis d'obtenir certaines raies absentes avec une anticathode au Cuivre (en particulier pour Cd Tm_4 Mo_3 O_{16} 200, 211, 310 et même semble-t-il 220). C'est en raison que tout ceci que nous avons entrepris l'essai de détermination du groupe spatial.

B - ETUDE du SPECTRE X

Sur le spectre de la figure 29 toutes les raies, ainsi que les plans qu'elles représentent, possibles dans un système cubique avec un paramètre a = 10,650 Å sont reproduites de la manière suivante :

- en trait plein, les raies visibles sur le spectre donné ainsi que sur quelques autres, les raies visibles lorsque l'on utilise une anticathode au molybdène (notées : visible avec Mo Kα), les raies visibles sur le spectre de Cd Y_4 Mo_3 O_{16} (notées : visible avec Ln' = Y)

- en trait pointillé, les raies invisibles sur tous les spectres avec les deux anticathodes.

Sur 85 raies possibles représentant 137 plans, par suite des coïncidences, nous en observons 55 pouvant représenter 92 plans.

Les 30 raies absentes représentent 45 plans et les deux règles de sélection

hhl $\qquad l = 2n$ (1)

okl $\qquad k + l = 2n$ (2)

permettent d'expliquer l'absence des raies

(1) pour 18 plans + 4 plans
(2) pour 14 plans + 4 plans

(les 4 plans en supplément sont communs à (1) et (2) ce qui fait 36 plans sur 45 (80 %). En retour, il faut voir si parmi les raies présentes certaines n'appartiennent pas uniquement à un plan interdit. Ce n'est pas le cas car si parmi les 92 plans possibles représentés par 55 raies il y en a 8 non permis par l'une des deux règles, ils sont tous les 8 en coïncidence avec 1, 2 ou même 3 autres plans permis et les intensités de ces 8 raies sont très proches de 0,1 - 0,2 % sauf pour la raie 520 - 432 qui a une intensité de 0,75 % mais le calcul a montré, par la suite (Tableau XXXIV) que cette intensité est due entièrement au plan 432.

Nous avons cherché dans les Tables Internationales de Cristallographie le ou les groupes spatiaux obéissant à ces deux règles et par chance nous n'en avons trouvé qu'un : Pn3n.

C - PLACEMENT des IONS

a) CATIONS

Pour placer les cations nous disposions d'un certain nombre de sites 2a, 6b, 8e, 12d, 12e, 16f, 24g, 24h, 48i pour les : 4 Cd^{2+}, 12 Mo^{6+}, 16 Tm^{3+}.

Un calcul d'intensité théorique dans le cas d'une maille fluorine idéale avec entourage octaédrique des cations et répartition statistique de ces derniers dans le site (4 a) nous a montré (Tableau XXXIV)

que ces intensités calculées étaient, en fait, proches des intensités observées pour nos phases (facteur de Véracité = 0,089). Nous en avons déduit, vu que l'intensité de ces raies principales est essentiellement due aux cations (pour certaines raies les oxygènes n'interviennent pas) que nous n'avions pas de déplacement des cations par rapport à la maille fluorine mais seulement un ordre, ce qui implique que nos 32 cations soient repartis dans les 3 sites suivants : 8c, 12d, 12e (8c et 12d ont des positions fixes, 12e possède une variable x que nous avons prise égale à 0 dans cette hypothèse)

$\underline{Mo}^{6+}$ La différence de taille entre Mo^{6+} et Tm^{3+} ou Cd^{2+}, le nombre de ces ions égal à 12 nous font penser qu'il est seul dans un site 12d ou 12e. Le fait qu'il soit à entourage de symétrie S_4 (cf; Infra-Rouge) impose qu'il soit dans le site 12d (sur l'axe de symétrie $\bar{4}$).

$\underline{Tm}^{3+}$ et $\underline{Cd}^{2+}$ Ces deux cations ont des rayons ioniques presque identiques et de plus la présence de 16 Tm^{3+} impose que cet ion soit présent dans les deux sites 8c et 12e. Les deux occupations limites sont :

(1) 4 Cd^{2+}, 4 Tm^{3+} en 8c - 12 Tm^{3+} en 12e
(2) 8 Tm^{3+} en 8c - 4 Cd^{2}, 8 Tm^{3+} en 12e

mais toute occupation intermédiaire est possible.

b) <u>OXYGENES</u>

Pour placer nos 64 oxygènes, nous disposions des sites suivants 16f, 24g, 24h, 48i (position générale). Le choix des 3 premiers ensemble (16 + 24 + 24 = 64) est impossible car cela impose, avec

les sites des cations, une loi d'extinction concernant les plans autres que h + k + l = 2n. Or nous avons plusieurs raies et, en particulier, celle du plan 421 qui n'obéissent pas à cette loi ; ainsi les deux seuls sites possibles sont 16f et 48i. La détermination de la position des oxygènes avec un paramètre x pour 16f mais trois paramètres x, y, z pour 48i est très difficile. On peut cependant conduire son approche comme suit :

- nous prenons les ions oxygènes dans les positions occupées dans la maille fluorine ; leur distance par rapport à l'axe Oz de $\frac{a}{4}$ = 2,66 Å, nous montre qu'ils ne peuvent pas se rapprocher suivant cet axe

- nous considérons un ion Tm^{3+} en site 12e et nous essayons, par glissement des oxygènes, de retrouver le site de Tm^{3+} dans $Tm_2 Mo O_6$ (cf. luminescence cristalline ; Fig 26 b) ; les 8 distances Tm - O dans la maille fluorine idéale sont de 2,31 Å, les valeurs données dans la littérature sont pour un entourage à 8 comprises entre 2,30 et 2,40 ; sur ces 8 oxygènes, 4 peuvent être conservés dans cette position (maille fluorine idéale) pour obtenir le site de Tm^{3+}. Ceci conduit, dans un premier temps, à conserver les 16 oxygènes du site 16f dans leur position primitive fluorine (8c dans le groupe Fm3m) en attribuant à x la valeur $\frac{1}{8}$.

Le placement de l'autre atome d'oxygène, conduisant à 48 points équivalents, doit tenir compte :

1) qu'il doit s'éloigner de l'ion Tm^{3+}

2) qu'il doit se rapprocher de l'ion Mo^{6+} (du site 12d voisin) puisque les distances habituellement trouvées pour des entourages

MoO_4 sont de 1,84 à 1,88 Å au lieu de 2,31 pour l'entourage MoO_8 dans la maille fluorine idéale

3) que le déplacement doit surtout se faire suivant Ox et Oy puisque l'empilement est déjà compact suivant Oz

4) qu'il doit donner à Mo^{6+} un entourage à 4 de symétrie S_4

5) qu'il doit donner à Tm^{3+} un entourage à 8 de symétrie identique à celui qu'il occupe dans Tm_2MoO_6.

En tenant compte de tous ces impératifs nous sommes parvenus, en prenant pour valeur des paramètres de l'oxygène, en position générale 48i

$$\begin{cases} x = \frac{3}{8} - a \\ y = \frac{1}{8} - a \\ z = -\frac{1}{8} \end{cases}$$

avec $a = \frac{0,67}{8}$ aux résultats suivants (Fig 30 ⟶ 34)

<u>Sites 12d (Fig 30, 31, 33)</u> Ils sont occupés par Mo^{6+}. L'entourage est MoO_4 de symétrie S_4 avec pour distance Mo - O : 1,84 Å. Les quatre autres oxygènes de la position 4a du groupe Fm3m se sont éloignés et ne sont plus liés au molybdène puisque leur distance est Mo - O : 2,83 Å.

<u>Sites 12e (Fig 30, 32, 33)</u> L'entourage du cation Tm^{3+} et Cd^{2+} si celui-ci occupe en partie ce site, est à 8 avec pour distances M - O 4 à 2,31 Å ; 4 à 2,38 Å. Cet entourage est de même symétrie que celui des terres rares dans le type Bi_2NbO_5F.

Cote des ions / Oz

Oxygène { 1 ⅛ ; 1+ ⅛+a ; 1− ⅛−a → idem pour les cotes 3/8 ; 5/8 ; 7/8

Site 8c ⊙ 0 ; ½ — Site 12 d { ⊡ 0 ; ½ ; ● ¼ ; − ¾

Site 12 e { ⊡ 0 ; ½ ; ⊙ ¼ ; | ¾

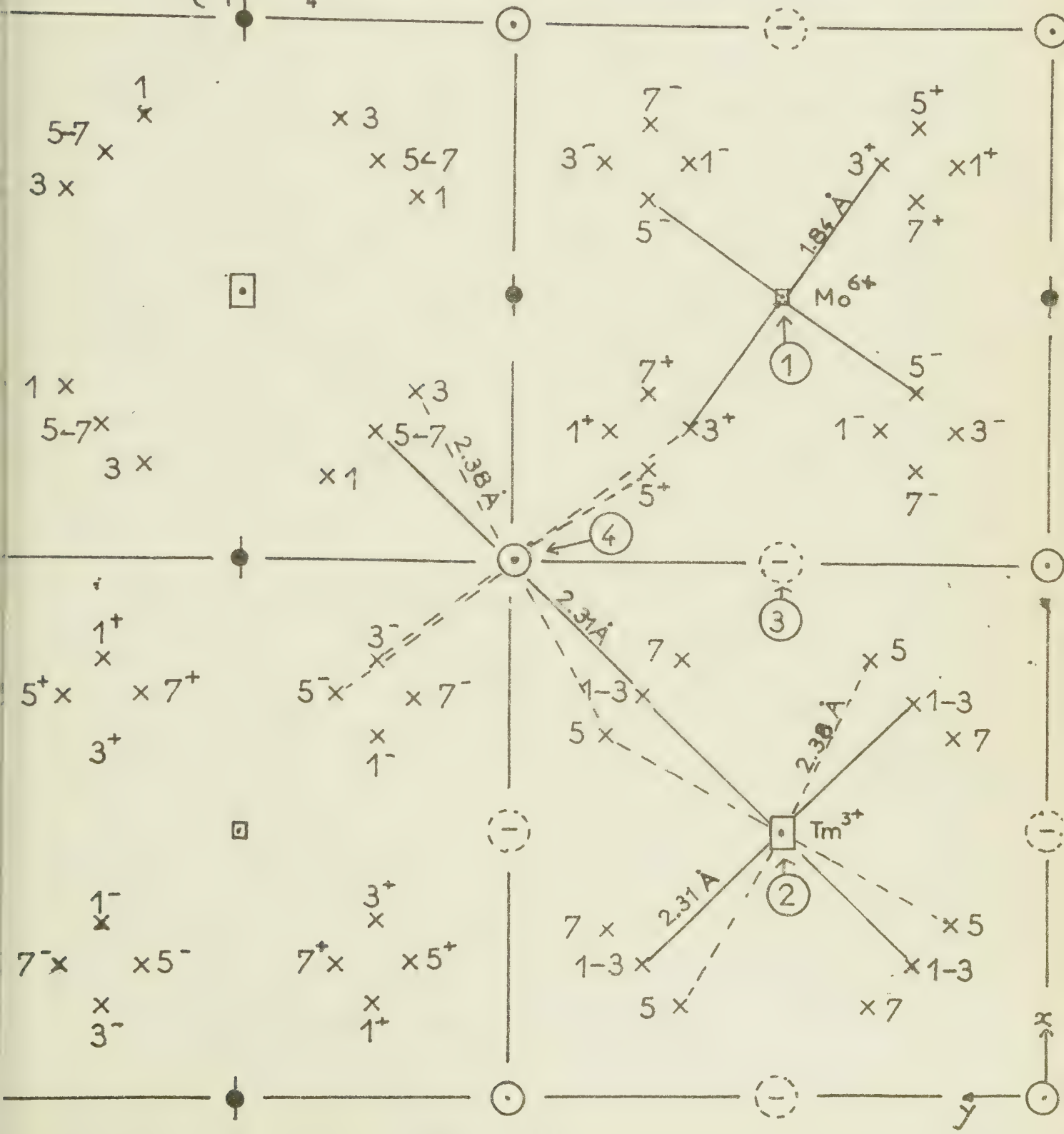
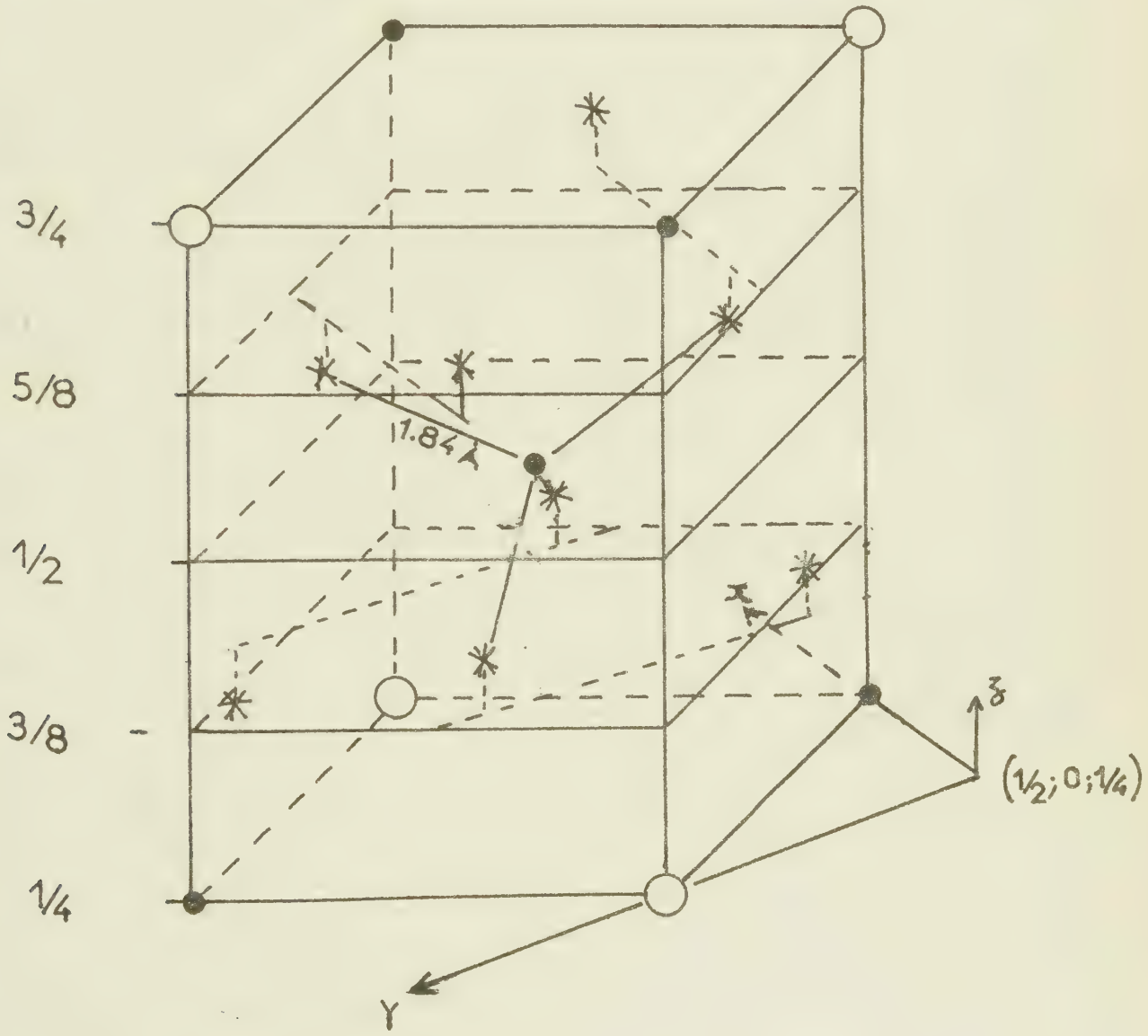


Fig. 30

Fig 31

LEGENDE COMMUNE AUX FIGURES 31 - 32 - 33 - 34

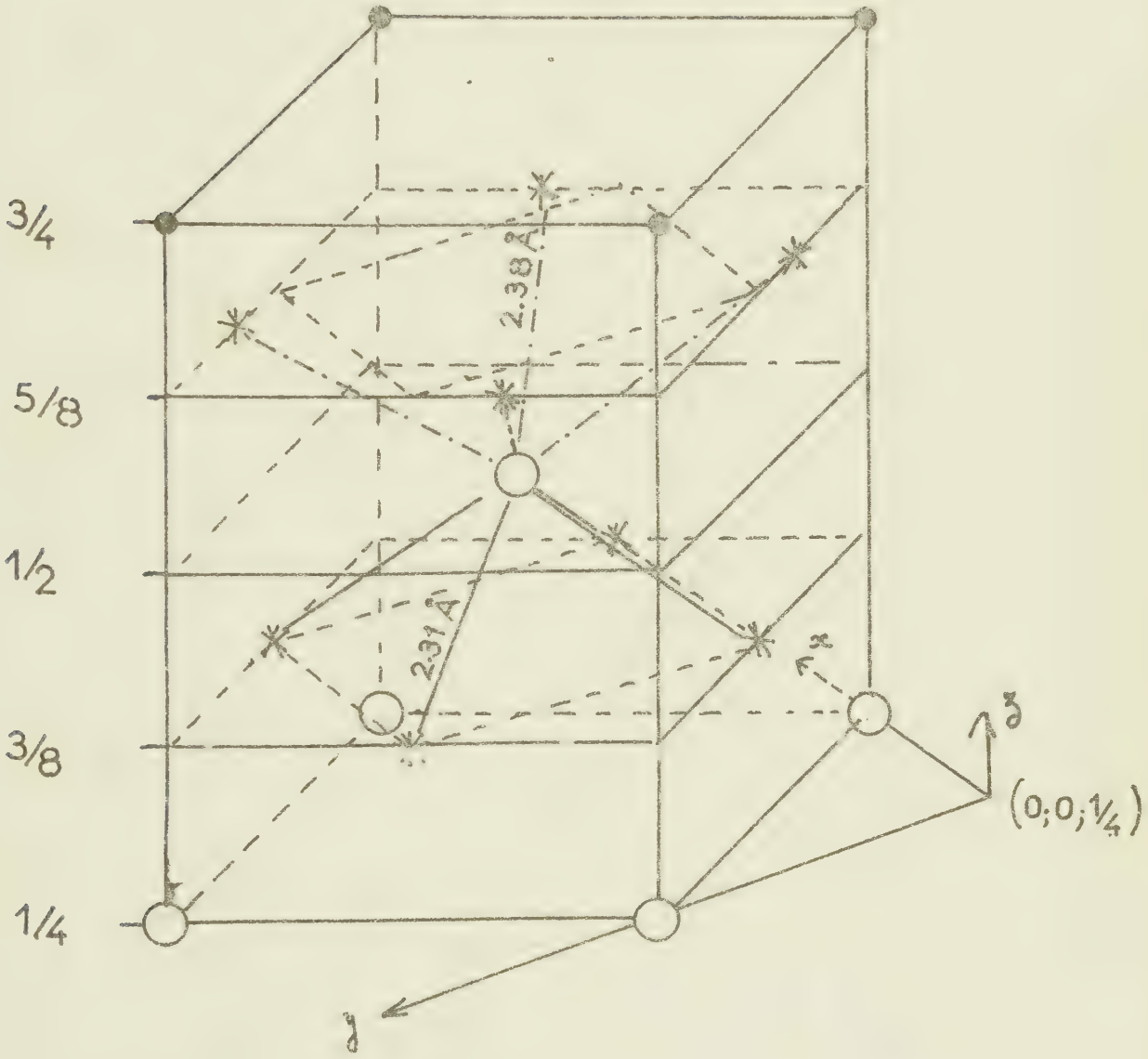
- ✳ O^{2-}
- ● Site 12d – ion Mo^{6+}
- ○ Site 12e – ion $Tm^{3+}(Cd^{2+})$
- ◍ Site 8c – ion $(Tm^{3+} - Cd^{2+})$



① ETUDE DU SITE 12d

Fig 32

② ETUDE DU SITE 12 e



③ ETUDE DES SITES 12d–12e

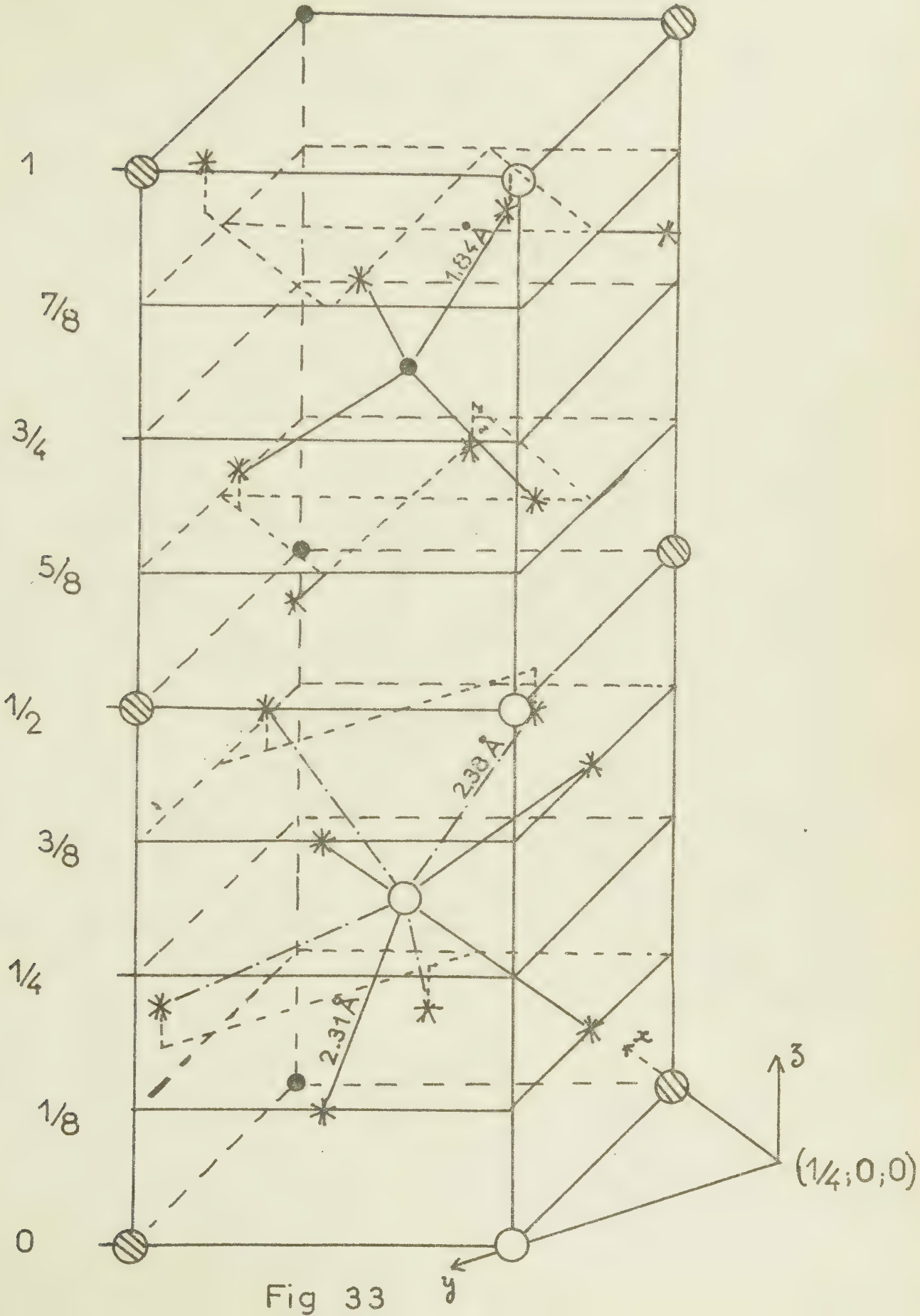
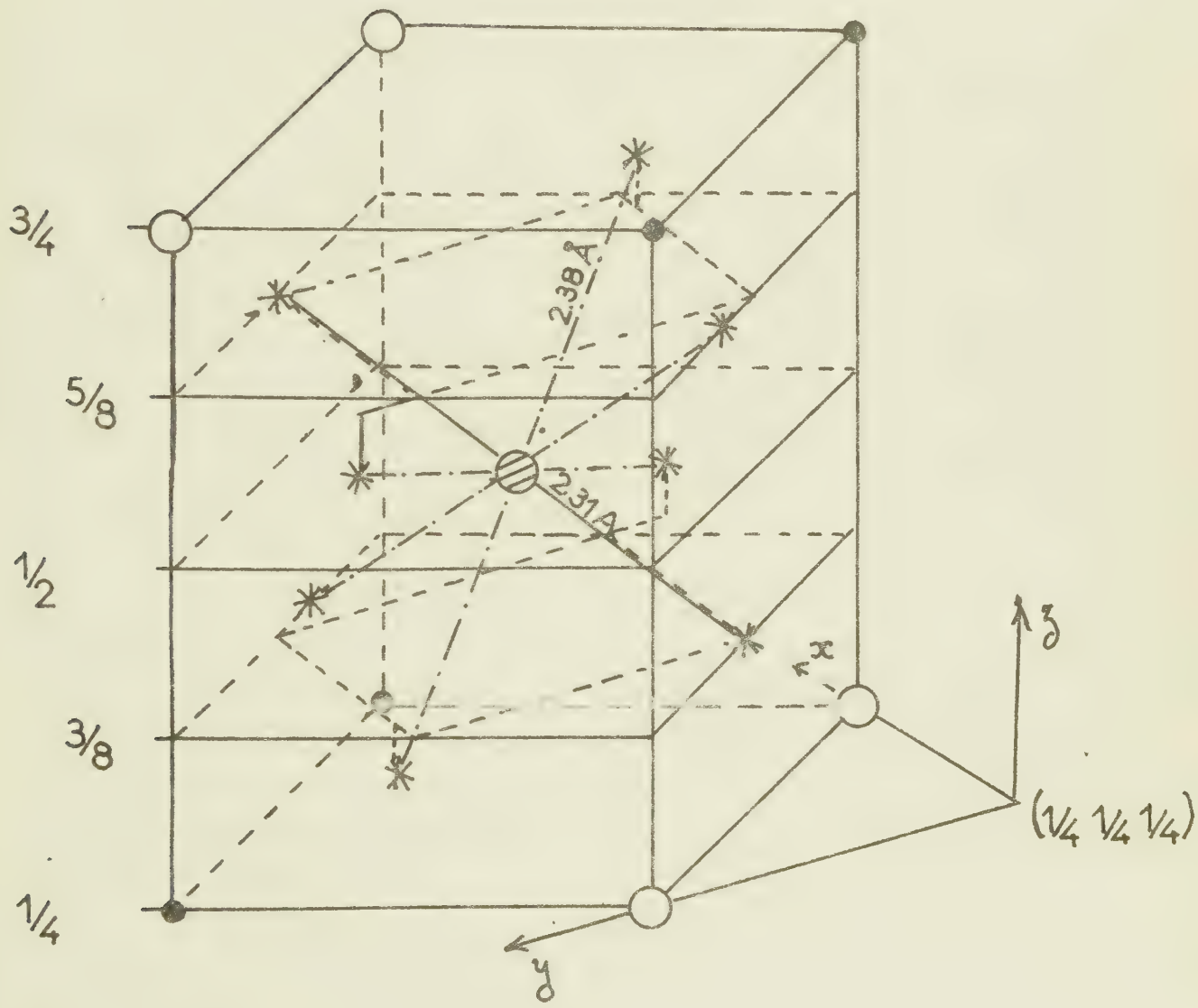


Fig 33

Fig 34

ETUDE DU SITE 8c



Sites 8c (Fig 30, 34) L'entourage du cation est à 8 avec pour distances M - O 2 à 2,31 Å ; 6 à 2,38 Å. Il est issu d'un entourage cubique déformé pour compression du cube suivant l'un de ses 4 diagonales.

D - DISCUSSION des RESULTATS

Même si nous ne connaissons pas le rapport d'occupation des sites 12e et 8c pour les ions Tm^{3+} et Cd^{2+}, le fait que les ions Tm^{3+} soient obligatoirement dans les 2 sites permet de comprendre certains résultats obtenus en luminescence cristalline. Un grand nombre de spectres ne sont ni tout à fait identiques à celui de Y_2 Mo O_6 ni à celui de La_2 Mo O_6, en particulier pour les composés au Lanthane. L'existence du site 8c différent des sites de Ln^{3+} dans les types La_2 Mo O_6 et Bi_2 Nb O_5 F avec une forme et une symétrie très proches du site 12e apporte une explication à l'existence de tels spectres qui pourraient être, en fait, dus à une émission de Eu^{3+} dans les 2 sites à la fois.

De plus l'activation du présumé site occupé, soit par l'ion trivalent, soit par l'ion divalent conduit à des spectres d'émission en luminescence cristalline identiques, ce qui est conforme à l'occupation commune d'un site ou même de deux par les ions Ln^{3+} et M^{2+}. Ce résultat est en accord avec nos conclusions concernant l'étude des domaines d'existence des phases et la luminescence cristalline.

E - INTENSITES

Ces résultats satisfaisants du point de vue symétrie des sites doivent être soumis à vérification en ce qui concerne l'intensité

des raies observées. Les intensités ont été calculées à partir de la formule suivante :

$$I = F.F \quad .Lp.m.D$$

où F = facteur de structure

$Lp = \dfrac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}$ facteur de LORENTZ - polarisation

m = multiplicité du plan considéré

$D = e^{-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}}$ facteur de température de DEBYE où B selon SUCHOW (94) peut être pris comme égal à 1,5.

Le facteur de structure $F_{hkl} = {}_j f_j A_j$ où f_j = facteur de diffusion atomique de l'ion occupant le site j ou facteur moyen si le site est occupé par plusieurs ions.

$$\begin{aligned} A_j = 8 \Big\{ & \cos 2\pi \left(lz_j + \frac{h+k}{4}\right) \Big[\cos 2\pi \left(hx_j - \frac{k+l}{4}\right. \cos 2\pi \left(ky_j - \frac{h-l}{4}\right) \\ & + \cos 2\pi \left(hy_j + \frac{k+l}{4}\right) \cos 2\pi \left(kx_j + \frac{h+l}{4}\right) \Big] \\ & + \cos 2\pi \left(lx_j + \frac{h+k}{4}\right) \Big[\cos 2\pi \left(hy_j - \frac{k+l}{4}\right) \cos 2\pi \left(kz_j - \frac{h-l}{4}\right) \\ & + \cos 2\pi \left(hz_j + \frac{k+l}{4}\right) \cos 2\pi \left(ky_j + \frac{h+l}{4}\right) \\ & + \cos 2\pi \left(ly_j + \frac{h+k}{4}\right) \Big[\cos 2\pi \left(hz_j - \frac{k+l}{4}\right) \cos 2\pi \left(kx_j - \frac{h-l}{4}\right) \\ & + \cos 2\pi \left(hx_j + \frac{k+l}{4}\right) \cos 2\pi \left(kz_j + \frac{h+l}{4}\right) \Big] \Big\} \end{aligned}$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XXXIV qui donne aussi les distances inter-réticulaires observées et

calculées pour Cd Tm_4 Mo_3 O_{16}. La complexité des calculs ne nous a pas permis d'effectuer un calcul complet mais tous les résultats obtenus sont bons et améliorés par rapport à la structure fluorine idéale dont les résultats sont donnés à titre de comparaison dans le tableau (XXXIV) ce que prouvent les facteurs de véracité obtenus (toutes les intensités observées pour Cd Tm_4 Mo_3 O_{16} Fig 29 ont été relevées à l'aide du compteur équipant le THETA 60 CGR

Facteur de Véracité : $R = \frac{I_o - I_c}{I_o}$ I_o = Intensité observée
I_c = Intensité calculée

(I) R calculé par rapport aux raies principales

a) dans l'hypothèse d'une structure fluorine idéale groupe spatial Fm3m R = 0,089
b) dans l'hypothèse d'une structure dérivée de la fluorine groupe spatial Pn3n R = 0,018

(II) R calculé par rapport à toutes les raies dans le groupe spatial Pn3n R = 0,030.

Il n'est pas possible de différencier les occupations (I) et (II) des sites 12e et 8c car les valeurs des intensités théoriques dans les deux cas ne sont différentes que pour les raies d'intensité très faible (raies de surstructure par rapport au groupe Fm3m). Une étude en ce sens n'est possible que si l'on a plusieurs anticathodes à sa disposition. Les calculs permettent aussi d'expliquer pourquoi, dans le cas de Cd Y_4 Mo_3 O_{16}, certaines intensités de petites raies sont totalement inversées par rapport à celles obtenues avec les autres terres rares.

TABLEAU XXXIV

$Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$			a = 10,650 Å		
l	d_{exp}	d_{th}	I/I_o (exp)	$I/I_{o(th)}$ par rapport à une structure fluorine idéale (Fm3m)	$I/I_{o(th)}$ par rapport à une structure fluorine dérivée (Pn3n)
0	7,557	7,540	4,5		5,25 (I) 3,6 (II)
0	5,36 (MoKα)	5,325	∼0 (CuKα)		0,1 (I) 0,8 (II)
1	4,35 (MoKα)	4,348	∼0 (CuKα)		1,5 (I) 0,8 (II)
0	3,37 (MoKα)	3,368	∼0 (CuKα)		0,9 (I) 0,6 (II)
2)	3,074	3,074	100	100	100
1	2,852	2,846	1,5		1,8 (I) 1,1 (II)
0)	2,6634	2,6625	31,8	28,2	32,4
0 1	2,5169	2,5102	0,5		0,75
0	2,3803	2,3814			
1	2,3247	2,3240	1,5		1,3
2	2,2706	2,2706	2,8		2
2	2,1740	2,1739			
1 0	2,0896	2,0886	2,5		2,25
0 2	1,9786	1,9776	0,75		0,75
1	1,9449	1,9444			
0)	1,8834	1,8827	45,77	53,3	45,3
0 3	1,8280	1,8265	1		
	1,8010	1,8002			

TABLEAU XXXIV (Suite)

$Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$				a = 10,650 Å	
l	d_{exp}	d_{th}	I/I_o (exp)	I/I_o (th) par rapport à une structure fluorine idéale (Fm3m)	I/I_o (th) par rapport à une structure fluorine dérivée (Pn3n)
2 0	1,7755	1,7750			
0	1,6834	1,6839			
3 0 1	1,6625	1,6625			
1	1,6439	1,6433	1		
(2)	1,6060	1,6055	39,28	38,0	38,0
2 0	1,5863	1,5876			
1	1,5695	1,5703	0,5		
(4)	1,5386	1,5372	9,85	6,9	9,20
2 0	1,5221	1,5214			
3 0 0	1,5065	1,5061	0,5		
0	1,4730	1,4769			
1 0	1,4638	1,4629			
2 3 1	1,4503	1,4493	1		
0	1,3977	1,3984			

TABLEAU XXXIV (Suite)

$Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$				a = 10,650 Å	
l	d_{exp}	d_{th}	I/I_0 (exp)	I/I_0(th) par rapport à une structure fluorine idéale (Fm3m)	I/I_0(th) par rapport à une structure fluorine dérivée (Pn3n)
1	1,3530	1,3526	1		
2	1,3313	1,3313	5,28	6,5	5,04
0)	1,3111	1,3109	0,5		
1	1,2919	1,2915			
0	1,2843	1,2821			
	1,2567	1,2551			
	1,2392	1,2380			
	1,2295	1,2297			
):	1,2224	1,2216	15,50	14,5	14,5
	1,2148	1,2137			
	1,2068	1,2059			
)	1,1916	1,1907	11,66	8,7	11,8

TABLEAU XXXIV (Suite)

	$Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$			a = 10,650 Å	
:l :l	d_{exp}	d_{th}	I/I_o (exp)	$I/I_{o(th)}$ par rapport à une structure fluorine idéale (Fm3m)	$I/I_{o(th)}$ par rapport à une structure fluorine dérivée (Pn3n)
3 0	1,1774	1,1761			
3 1	1,1680	1,1690			
2	1,1629	1,1620			
5 1 1	1,1489	1,1484			
4	1,1362	1,1353			
2 3 0 2	1,1284	1,1290			
4 1 0	1,1231	1,1226			
3 2	1,0991	1,0985	0,5		
4):	1,0876	1,0870	9,45	12,8	10,0
0 3 1	1,0762	1,0758	0,5		
0 0	1,0654	1,0650			

F - CONCLUSION

L'hypothèse structurale suivant laquelle l'une des phases étudiées $Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$ cristallise dans le système cubique avec pour groupe spatial Pn3n a été batie sur des résultats obtenus précédemment et donnés dans les paragraphes antérieurs et elle permet d'en expliquer certains autres. Les calculs théoriques des intensités de raies confirment les valeurs des intensités expérimentales et en particulier celles des raies les moins intenses, qui illustrent la différence entre les deux groupes spatiaux Fm3m et Pn3n.

Un certain nombre de points restent encore à préciser ; à savoir le degré d'occupation relative des sites 8c et 12e par les ions Tm^{3+} et Cd^{2+} et sa relation avec les domaines d'existence des phases dont les différences sont certainement dues à l'écart variable entre les valeurs des rayons ioniques des ions Ln^{3+} et M^{2+}. Cette connaissance nous permettrait probablement d'expliquer la distorsion de certains sites (Infra Rouge).

Nous avons fixé les paramètres des sites selon des critères déjà mentionnés, mais il est évident qu'ils sont sujets à variation lorsque l'on passe de $Cd\ Tm_4\ Mo_3\ O_{16}$ à une autre phase. Il est aussi possible que les structures de tous les composés préparés, apparemment isotypes si l'on examine leurs spectres de diffraction X, bien que dérivant de la structure type fluorine n'appartiennent pas toutes au groupe spatial Pn3n mais en soient très proches ce que seule une étude sur monocristaux pourrait peut être montrer.

CHAPITRE III

-:-:-:-:-

MODES OPERATOIRES

ET

TECHNIQUES D'ETUDES

I - PRODUITS UTILISES

-:-:-:-:-:-

A - PRODUITS COMMERCIALISES

L'oxyde MoO_3 que nous avons utilisé est un produit Prolabo R.P ainsi que les autres oxydes des métaux divalents. Les oxydes de terres rares Ln_2O_3 sont des produits FLUKA ou PECHINEY à 99,9 % de pureté.

B - PRODUITS PREPARES

Ag_2MoO_4 et Ag_2WO_4 ont été obtenus par double décomposition en milieu aqueux suivant la méthode classique : mélange à chaud et à pH voisin de 9-10 d'une solution saturée de nitrate d'argent et d'une solution également saturée de molybdate ou de tungstate de Sodium. Le précipité obtenu, blanc, est lavé à l'eau puis séché sous vide. L'analyse montre qu'il s'agit bien de Ag_2MoO_4 ou Ag_2WO à 99 %.

En ce qui concerne les phases fluorines on peut les obtenir à partir des trois oxydes de départ mais leur pureté et leur cristallisation sont bien supérieures si l'on part des deux composés Ln_2MoO_6 et $MFoO_4$.

Les molybdates de lanthanides Ln_2MoO_6 sont préparés à partir d'un mélange des oxydes MoO_3 et Ln_2O_3 en proportion 1:1 chauffé de 650 à 1000° pendant trois jours.

<u>Remarque</u> : Pour les préparations à l'état solide utilisant l'oxyde de molybdène MoO_3 et exigeant une température supérieure à 750° il est nécessaire d'effectuer un préchauffage autour de cette température car MoO_3 se sublime en quantité importante au voisinage de son point de fusion (t = 795°).

Les oxydes Pr_2O_3 et Tb_2O_3 ont été obtenus par réduction sous courant d'hydrogène à 900° pendant 2h de Pr_6O_{11} et Tb_4O_7. Leur contrôle a été effectué par examen de leur spectre de diffraction des rayons X et par la mesure de leur susceptibilité magnétique.

Les molybdates $M^{II}MoO_4$ sont préparés par chauffage à 900°C de MoO_3 et de l'oxyde de Cadmium ou des carbonates de Calcium, Strontium, Barium ou Plomb.

II - TECHNIQUES d'ETUDES

-:-:-:-:-:-:-:-:-

A - RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Les diagrammes de poudre sont effectués avec un appareil C.G.R. dictyobloc, Têta 50 ou Têta 60 (pour les phases fluorines), à tube scellé Industrie AC 321 et à anticathode de cuivre. L'appareil est équipé d'un monochromateur à cristal de quartz courbe permettant de séparer les radiations parasites ($K\beta$ et $K\alpha_2$) et d'obtenir un foyer très fin. On utilise la radiation K_1 de longueur λ = 1,5405 Å. Cet appareil est muni d'un dispositif d'enregistrement du nombre moyen d'impulsion reçues par un compteur GEIGER et MULLER placés à l'arrière du faisceau diffracté. Le diffractogramme ainsi obtenu permet de mesurer directement l'intensité relative des raies.

Pour déterminer les paramètres de maille avec la meilleure précision nous avons toujours utilisé un étalon interne (NaCl, CaF_2 ou un composé du type scheelite $CaMoO_4$ ou $SrWO_4$ particulièrement appropriés pour la détermination des paramètres des phases fluorines.

L'erreur absolue moyenne du paramètre varie avec la cristallisation du produit mais elle n'est jamais inférieure à 0,002 Å. La détermination des intensités relatives (I/I_0) des pics s'est faite soit par mesure des surfaces soit par comptage à l'aide du compteur à scintillations équipant le Têta 60. La précision de ces mesures est de l'ordre de 1 à 2 % dans le meilleur des cas, car même par comptage les résultats sont difficilement reproductibles.

B - ANALYSES THERMIQUES SIMPLE et DIFFERENTIELLE (A.T.S.) et (A.T.D.)

Les diagrammes sont établis à partir de la première courbe d'échauffement des mixtes préalablement chauffés à des températures variables selon les cas de façon à obtenir une réaction complète. Nous utilisons des appareils montés au laboratoire.

L'appareil d'analyse thermique simple se compose d'un thermocouple constitué d'une gaine de 5 mm de diamètre (en platine rhodié à 10 %) à l'intérieur de laquelle se trouve un fil de platine qui lui est soudé à son extrêrité. Ce thermocouple plonge dans un creuset en platine pouvant contenir jusqu'à 100 g de produit.

La tête d'analyse thermique différentielle est constitué de deux couples en Pallaplat montés en opposition et d'un couple Pt/Pt-Rh 10 % repérant la température de l'ensemble. Chacun des couples en Pallaplat supporte un creuset en Platine pouvant contenir au maximum 100 mg de produit. Celui en Pt-Rh 10 % en soutient un contenant de l'alumine déshydratée.

Le four à régulation de température type ADAMEL permet d'atteindre 1250°C. Un enregistreur MECI donne la courbe T = f (temps) pour l'A.T.S. et ΔT = f (temps) pour l'A.T.D. Un millivolmètre relié au couple Pt/Pt-Rh 10 % permet de suivre la température de l'ensemble.

La vitesse de chauffe est en général fixée à 400°/h. La précision sur la température n'est pas supérieure à 5°C pour l'A.T.S. et l'A.T.D.

C - THERMOGRAVIMETRIE

Les études thermogravimètriques sont réalisées à l'air à l'aide d'une thermobalance ADAMEL type TH 59. La vitesse de montée en température est généralement de 60°/h.

D - MASSE VOLUMIQUE

Elle est mesurée par pycnomètrie dans le phtalate de butyle. Le dégazage du produit est de deux heures. L'erreur absolue sur la moyenne des mesures est de l'ordre de $\pm$ 0,05 g/cm^3.

E - SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE *

Les spectres sont obtenus par la technique du pastillage avec KBr (la concentration du produit étudié est de l'ordre de 1 %). L'appareil utilisé est un PERKIN ELMER type 337 (Zone d'utilisation 25 à 2,5).

F - MESURES MAGNETIQUES

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées par la méthode de FARADAY. L'échantillon est suspendu à un bras d'une balance MI type H 16 (sensibilité 0,00001 g) et il est soumis à un champ magnétique inhomogène produit par un électro-aimant. Un cryostat à azote liquide ou un four permettant une régulation de la température peut être logé entre les pièces polaires de l'électro-aimant. On peut ainsi opérer entre 77 et 700°K.

---

* Nous remercions vivement Monsieur le Professeur SILBER dans le laboratoire duquel les spectres Infra-Rouge ont été réalisés.

G - ETUDE OPTIQUE des PRODUITS LUMINESCENTS (SPECTRES d'EMISSION)

DISPOSITIF EXPERIMENTAL : Il comprend les organes suivants :

1°) Support de la substance (Fig.35)

C'est un vase de DEWAR en verre pyrex à double enveloppe qui permet l'étude du spectre d'émission à des températures comprises entre - 196° et + 300° C.

2°) Source excitatrice de la luminescence

Le produit peut être excité au moyen de l'une des deux sources suivantes :

- une lampe de WOOD transmettant principalement la radiation 3650 Å du mercure
- une lampe à vapeur de mercure sous basse pression à enveloppe de quartz. L'émission est alors constituée essentiellement par la raie = 2537 Å.

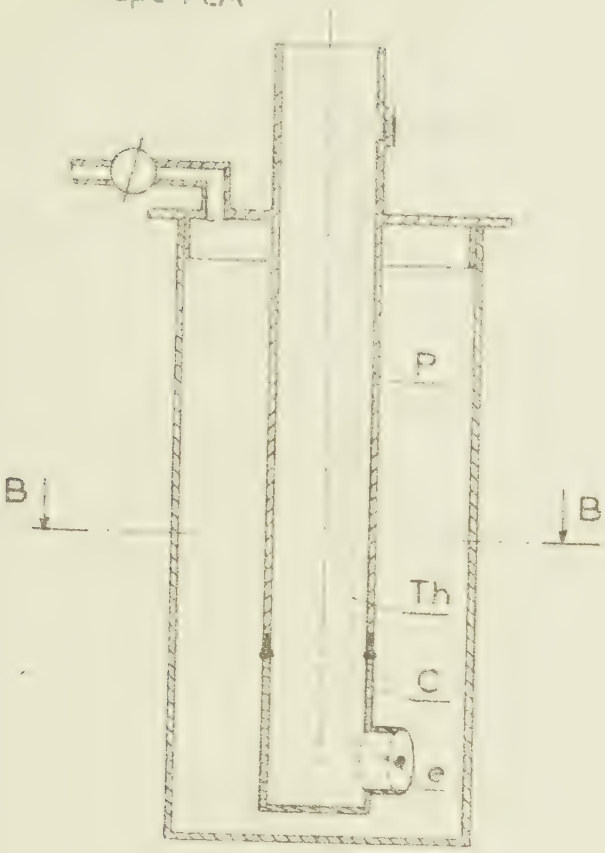
3°) Dispositif récepteur

Le rayonnement visible émis par le phosphore est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur HILGER à la sortie duquel se trouve un photomultiplicateur du type XP 1002 de la Société Radiotechnique relié à un microampèremètre. Ce récepteur a été étalonné en énergie à l'aide d'une lampe Mazda de 500 watts.

Les mesures effectuées étant des mesures relatives, les énergies seront toujours exprimées en unités arbitraires.

Fig 35_ CRYOSTAT

Coupe A_A



P : Pyrex

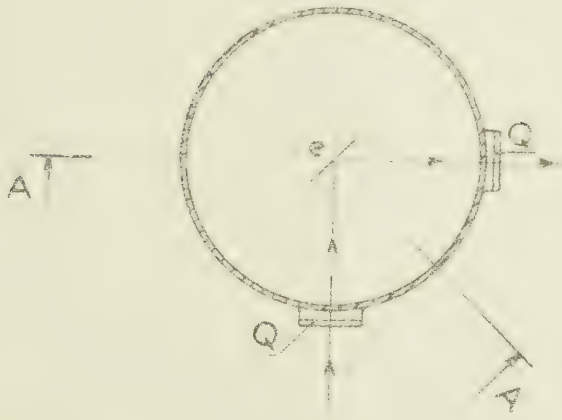
Th : Thermocouple

C : Cuivre

e : Echantillon

Q : Glaces de quartz

Coupe B_B



R E S U M E   E T   C O N C L U S I O N

L'étude des diagrammes d'équilibre liquides-solides de quelques binaires a permis d'apporter une contribution à leur connaissance

- MoO_3 - CuO.

Nous avons retrouvé certains résultats publiés antérieurement et mis en évidence par trempe de $CuMoO_4$ une phase hexagonale de composition $CuMoO_{4-x}$ ($0 \leqslant x \leqslant 0,5$). De plus il existe une phase non stoechiométrique, phase β, dont le domaine d'existence est trés probablement compris entre $Cu_3Mo_2O_9$ et Cu_2MoO_5 ; nous proposons des paramètres et une indexation pour la composition $Cu_3Mo_2O_9$.
Ure étude plus générale du système Mo - Cu - O reste à entreprendre.

- MoO_3 - ZnO.

Nous avons tracé le diagramme et mis en évidence le composé $Zr_3Mo_2O_9$.

- MoO_3 - Ag_2MoO_4 et WO_3 - Ag_2WO_4.

Nous avons préparé une pnase $Ag_2MoO_4\alpha$ cristallisant dans le système quadratique, tracé pour la première fois les diagrammes d'équilibres correspondants et mis en évidence les deux composés $Ag_2M_4O_{13}$ et $Ag_2M_2O_7$ où M = Mo ; W.

Nous avons ensuite étudié dans l'état solide le système WO_3 - CuO et avons trouvé, outre $CuWO_4$ déjà connu, une phase nouvelle Cu_3WO_6.

Une étude à 800° du ternaire MoO_3 - WO_3 - CuO ne manifeste que les phases révélées par les systèmes binaires.

Le chapitre II est consacré aux composés obtenus par réaction entre les molybdates de Lanthanides Ln_2MoO_6 et des phases du type scheelite $MMoO_4$.

Ces composés ont des formules moléculaires globales $MLn_4Mo_3O_{16}$ et $MLn_6Mo_4O_{22}$ avec des nombres de molécules par maille Z égaux respectivement à 4 et à 2,91.

Quelques substitutions ont été réalisées, mais notre travail s'est surtout porté sur l'étude structurale de ces composés qui ont une structure très proche du type Fluorine (groupe spatial Fm3m).

En l'absence de monocristaux nos hypothèses structurales se sont appuyées sur les études du spectre optique de l'ion Eu^{3+}, employé comme activateur dans certains de nos composés et des spectres d'absorption Infra-Rouge obtenus entre 400 et 4 000 cm^{-1}.

Ces résultats joints à une étude poussée des spectres de diffraction X nous ont conduit à proposer le groupe spatial Pn3n pour le composé $CdTm_4Mo_3O_{16}$.

L'hypothèse du groupe spatial Pn3n ainsi que la nature des entourages de certains ions (Mo^{6+} a un entourage MoO4 de symétrie S4 comme dans La_2MoO_6 et la Scheelite ; Tm^{3+} a, pour un de ses sites, le même entourage à huit oxygènes que dans Tm_2MoO6) nous a permis de placer les ions, de calculer les distances anion-cation et de trouver un facteur de véracité, non calculé sur toutes les raies, de 0,03 ce qui est exceptionnel pour un spectre de poudre.

Bien des points restent encore à préciser et nous envisageons, en l'absence de monocristaux que nous essaierons néanmoins d'obtenir, une étude des microcristaux par microscopie électronique afin d'étayer nos hypothèses structurales et avec l'espoir de confirmer le groupe spatial proposé.

Nous aimerions également déterminer les différents facteurs qui influent sur la nature des domaines d'existence. Il serait intéressant d'établir la réaction de topotaxie génératrice de ces composés. En effet ils ont une structure d'un type dérivé de la fluorine que nous appelons "par compensation" puisque certains sites existant dans les composés générateurs se conservent au cours de la réaction et se retrouvent donc dans nos phases.

D I F F R A C T O G R A M M E S

-:-:-:-:-:-:-:-:-

$Cd\ La_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (11,114 \pm 0,002)$ Å $\quad d_4^{22} = 5,80 \quad Z = 4$

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I°
2 2 2	3,207	3,208	100
3 2 1	2,966	2,966	2
4 0 0	2,7776	2,7785	37
4 2 1	2,4249	2,4253	3
3 3 2	2,3600	2,3695	4
4 3 1 5 1 0	2,1791	2,1796	4
4 3 2	2,0606	2,0638	3
4 4 0	1,9632	1,9647	50
5 3 0 4 3 3	1,9050	1,9060	2
5 4 1	1,7110	1,7152	2
6 2 2	1,6766	1,6755	46
4 4 4	1,6040	1,6041	12
8 0 0	1,3890	1,3892	9
6 6 2	1,2755	1,2749	28
8 4 0	1,2427	1,2426	24
8 4 4	1,1347	1,1343	16

$Cd\ Ce_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (11,070 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,195	3,195	100
3 2 1	2,947	2,958	3
4 0 0	2,764	2,767	38
4 2 1	2,4149	2,4156	3
3 3 2	2,3599	2,3601	4
4 3 1 5 1 0	2,1740	2,1710	5
4 3 2	2,0561	2,0556	3
4 4 0	1,9568	1,9569	56
6 2 2	1,6703	1,6688	49
4 4 4	1,5984	1,5978	14
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5087	1,5064	2
6 5 1 7 3 2	1,4066	1,4058	2
8 0 0	1,3846	1,3837	9
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3633	1,3626	2
6 6 2	1,2703	1,2698	21
8 4 0	1,2376	1,2376	19
8 4 4	1,1305	1,1298	15

$Cd\ Pr_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (11{,}031 \pm 0{,}002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I
2 2 2	3,184	3,184	100
3 2 1	2,920	2,948	5
4 0 0	2,756	2,757	42
4 2 1	2,4111	2,4071	5
3 3 2	2,3563	2,3518	5
4 3 1 5 1 0	2,1670	2,1633	6
4 3 2	2,0517	2,0484	4
4 4 0	1,9489	1,9500	59
6 2 2	1,6653	1,6629	49
4 4 4	1,5938	1,5921	20
8 0 0	1,3802	1,3788	11
6 6 2	1,2668	1,2653	20
8 4 0	1,2346	1,2333	19

$Cd\ Nd_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (10,960 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,162	3,163	100
3 2 1	2,919	2,929	3
4 0 0	2,740	2,740	37
4 2 1	2,3901	2,3916	3
3 3 2	2,3363	2,3366	5
4 3 1 5 1 0	2,1542	2,1494	5
4 3 2	2,0342	2,0352	3
4 4 0	1,9355	1,9374	54
6 2 2	1,6515	1,6522	46
4 4 4	1,5813	1,5819	16
8 0 0	1,3687	1,3700	11
6 6 2	1,2581	1,2571	25
8 4 0	1,2265	1,2253	19

$Cd\ Sn_4\ Mo_3\ C_{16}$

$a = (10{,}894 \pm 0{,}004)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,142	3,144	100
3 2 1	2,913	2,911	2
4 0 0	2,723	2,723	33
4 2 1	2,3779	2,3772	1
3 3 2	2,3247	2,3226	4
4 3 1 5 1 0	2,1357	2,1364	4
4 3 2	2,0213	2,0229	3
4 4 0	1,9247	1,9258	50
5 4 1	1,6802	1,6810	2
6 2 2	1,6428	1,6423	43
4 4 4	1,5725	1,5724	15
8 0 0	1,3618	1,3617	7
6 6 2	1,2505	1,2496	21
8 4 0	1,2187	1,2179	19
8 4 4	1,1119	1,1118	16

$Cd\ Lu_2\ Mo_3\ O_{16}$ $a = (10,85 \pm 0,01)$ Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I
2 2 2	3,133	3,132	100
4 0 0	2,7104	2,7125	38
4 4 0	1,9163	1,9180	53
6 2 2	1,6327	1,6357	39
4 4 4	1,5642	1,5661	13
8 0 0	1,3535	1,3563	8
6 6 2	1,2141	1,2146	18
8 4 0	1,2122	1,2131	16

$Cd\ Gd_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (10{,}835 \pm 0{,}005)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,129	3,128	100
3 2 1	2,909	2,896	4
4 0 0	2,707	2,708	40
4 2 1	2,3718	2,3644	4
3 3 2	2,3132	2,3100	6
4 3 1 5 1 0	2,1252	2,1249	6
4 3 2	2,0170	2,0120	4
4 4 0	1,9163	1,9154	67
5 3 0 4 3 3	1,8681	1,8582	2
5 4 1	1,6709	1,6719	2
6 2 2	1,6343	1,6334	57
4 4 4	1,5632	1,5639	15
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,4762	1,4745	3
6 5 1 7 3 2	1,3810	1,3760	3
8 0 0	1,3531	1,3544	9
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3313	1,3337	2
6 6 2	1,2435	1,2429	20
8 4 0	1,2112	1,2114	17
8 4 4	1,1069	1,1058	13

$Cd\ Tb_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (10,788 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,114	3,114	100
3 2 1	2,877	2,883	3
4 0 0	2,696	2,6970	34
4 2 1	2,3539	2,3541	3
3 3 2	2,3006	2,3000	5
4 3 1 5 1 0	2,1128	2,1157	5
4 3 2	2,0035	2,0033	3
4 4 0	1,9065	1,9071	45
5 3 0 4 3 3	1,8567	1,8501	2
5 4 1	1,6681	1,6646	2
6 2 2	1,6252	1,6264	40
4 4 4	1,5551	1,5571	10
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,4658	1,4680	2
6 5 1 7 3 2	1,3721	1,3701	2
8 0 0	1,3463	1,3485	7
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3264	1,3279	1
6 6 2	1,2365	1,2375	16
8 4 0	1,2072	1,2061	13

$Cd\ Dy_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (10{,}746 \pm 0{,}002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,102	3,102	100
4 0 0	2,6883	2,6865	38
4 2 1	2,3430	2,3450	3
3 3 2	2,3000	2,2911	5
4 3 1 5 1 0	2,1056	2,1075	6
4 3 2	2,0010	1,9955	2
4 4 0	1,9020	1,8996	55
6 2 2	1,6200	1,6200	50
4 4 4	1,5490	1,5510	12
8 0 0	1,3429	1,3433	7
6 6 2	1,2314	1,2326	20
8 4 0	1,1996	1,2014	14
8 4 4	1,0960	1,0968	14

$Cd\ Ho_4\ Mo_3\ C_{16}$

$a = (10{,}726 \pm 0{,}002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,091	3,096	100
3 2 1	2,865	2,867	1
4 0 0	2,6789	2,6815	34
4 2 1	2,3399	2,3406	3
3 3 2	2,2828	2,2868	3
4 3 1 5 1 0	2,1008	2,1035	3
4 3 2	1,9894	1,9918	2
4 4 0	1,8931	1,8961	51
5 3 0 4 3 3	1,8372	1,8395	1
5 4 1	1,6532	1,6551	1
6 2 2	1,6133	1,6170	42
4 4 4	1,5457	1,5482	12
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,4576	1,4596	2
6 5 1 7 3 2	1,3612	1,3622	2
8 0 0	1,3402	1,3407	7
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3235	1,3203	1
6 6 2	1,2309	1,2304	15
8 4 0	1,1996	1,1992	13
8 4 4	1,0955	1,0947	11
6 6 6	1,0318	1,0317	14

$Cd\ Fr_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (10{,}690 \pm 0{,}002)\ \mathring{A}$

h k l	$d_{exp}(\mathring{A})$	$d_{th}(\mathring{A})$	I/I_0
2 2 2	3,087	3,086	100
3 2 1	2,855	2,857	2
4 0 0	2,6744	2,6725	33
4 2 1	2,3315	2,3327	2
3 3 2	2,2783	2,2791	4
4 3 1 5 1 0	2,0979	2,0965	4
4 3 2	1,9902	1,9851	2
4 4 0	1,8890	1,8897	50
5 3 0 4 3 3	1,8329	1,8333	1
5 4 1	1,6461	1,6495	1
6 2 2	1,6101	1,6116	42
4 4 4	1,5419	1,5429	11
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,4543	1,4547	2
6 5 1 7 3 2	1,3565	1,3576	2
8 0 0	1,3356	1,3362	7
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3164	1,3158	1
6 6 2	1,2252	1,2262	16
8 4 0	1,1948	1,1952	13
8 4 4	1,0908	1,0910	11

$Cd\ Yb_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (10{,}624 \pm 0{,}002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_0
2 2 2	3,068	3,067	100
3 2 1	2,839	2,839	3
4 0 0	2,6558	2,6560	40
3 3 0 4 1 1	2,5020	2,5041	1
4 2 1	2,3155	2,3183	2
3 3 2	2,2728	2,2650	5
4 3 1 5 1 0	2,0822	2,0835	5
4 3 2	1,9713	1,9728	2
4 4 0	1,8761	1,8784	60
5 3 0 4 3 3	1,8216	1,8220	2
5 4 1	1,6378	1,6393	2
6 2 2	1,6010	1,6016	55
4 4 4	1,5330	1,5334	13
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,4455	1,4457	3
6 5 1 7 3 2	1,3476	1,3492	2
8 0 0	1,3274	1,3280	8
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3100	1,3077	2
6 6 2	1,2187	1,2186	21
8 4 0	1,1879	1,1878	18
8 4 4	1,0845	1,0843	16

$Cd\ Y_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (10{,}716 \pm 0{,}002)$ Å

h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_0
2 1 1	4,431	4,374	2
3 1 0	3,386	3,388	2
2 2 2	3,100	3,093	100
4 0 0	2,6820	2,6790	31
3 3 0 4 1 1	2,5260	2,5258	1
4 2 1	2,3362	2,3384	4
3 3 2	2,2855	2,2847	2
4 3 1 5 1 0	2,1023	2,1016	2
4 3 2	1,9879	1,9899	3
4 4 0	1,8938	1,8943	53
6 2 2	1,6153	1,6155	41
4 4 4	1,5471	1,5467	10
5 5 3 6 3 3 7 2 1	1,4581	1,4583	2
6 5 1 7 3 2	1,3626	1,3609	2
8 0 0	1,3395	1,3395	7
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3192	1,3190	2
7 4 3 8 3 1	1,2465	1,2457	2
6 6 2	1,2279	1,2292	16
8 4 0	1,1975	1,1981	13
8 4 4	1,0932	1,0937	10

$Ca\ La_6\ Mo_4\ O_{22}$			
$a = (11,210 \pm 0,005\ (\mathring{A})$			
$d_4^{24} = 5,60$		$Z = 2,90$	
h k l	$d_{exp}(\mathring{A})$	$d_{th}(\mathring{A})$	I/I_0
2 2 2	3,234	3,236	100
3 2 1	2,996	2,996	2
4 0 0	2,8031	2,8025	35
4 2 1	2,4441	2,4462	4
3 3 2	2,3877	2,3900	4
4 3 1 5 1 0	2,1970	2,1984	5
4 3 2	2,0795	2,0816	3
4 4 0	1,9828	1,9817	55
6 2 2	1,6897	1,6899	52
4 4 4	1,6174	1,6180	13
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5252	1,5255	1
6 5 1 7 3 2	1,4230	1,4237	2
8 0 0	1,4010	1,4013	9
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3806	1,3799	3
6 6 2	1,2853	1,2859	23
8 4 0	1,2539	1,2533	19

$Ca\ La_6\ Mo_3\ W\ O_{22}$			
$a = (11,220 \pm 0,005)\ \mathring{A}$			
h k l	$d_{exp}(\mathring{A})$	$d_{th}(\mathring{A})$	I/I_0
2 2 2	3,236	3,239	100
4 0 0	2,803	2,805	38
4 2 1	2,444	2,448	4
3 3 2	2,3962	2,3921	3
4 3 1 5 1 0	2,1994	2,2004	5
4 3 2	2,0786	2,0835	5
4 4 0	1,9836	1,9834	66
6 2 2	1,6909	1,6915	64
4 4 4	1,6205	1,6195	16
8 0 0	1,4025	1,4025	11
6 6 2	1,2873	1,2870	26
8 4 0	1,2531	1,2[illegible]	23

$Ca\ Pr_6\ Mo_4\ O_{22}$

$a = (11,08 \pm 0,01)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,198	3,198	100
3 2 1	2,957	2,961	4
4 0 0	2,769	2,770	32
3 3 0 4 1 1	2,6121	2,6115	2
4 2 0	2,4793	2,4775	1
4 2 1	2,4149	2,4178	3
3 3 2	2,3599	2,3622	4
4 3 1 5 1 0	2,1741	2,1729	4
4 3 2	2,0562	2,0575	3
4 4 0	1,9584	1,9586	60
5 3 0 4 3 3	1,9049	1,9002	2
5 4 1	1,7085	1,7099	2
6 2 2	1,6692	1,6703	45
4 4 4	1,5989	1,5992	15
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5109	1,5077	2
6 5 1 7 3 2	1,4086	1,4071	2
8 0 0	1,3828	1,3850	8
6 6 2	1,2682	1,2709	25
8 4 0	1,2373	1,2388	22

$Ca\,Nd_6\,Mo\,O_{12}$ $a = (11,003 \pm 0,005)$ Å				$Ca\,Nd_6\,Mo_3\,W\,O_{12}$ $a = (11,008 \pm 0,005)$ Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o	h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,177	3,176	100	2 2 2	3,173	3,177	100
4 0 0	2,750	2,750	30	4 0 0	2,752	2,752	35
4 2 1	2,402	2,401	[illegible]	4 2 1	2,400	2,402	3
3 3 2	2,3421	2,3458	5	3 3 2	2,3515	2,3469	3
4 3 1 5 1 0	2,1571	2,1578	5	4 3 1 5 1 0	2,1591	2,1588	5
4 3 2	2,0385	2,0432	3	4 3 2	2,0429	2,0441	5
4 4 0	1,9457	1,9450	65	4 4 0	1,9457	1,9459	60
6 2 2	1,6590	1,6587	58	6 2 2	1,6587	1,6595	57
4 4 4	1,5887	1,5881	13	4 4 4	1,5887	1,5888	[illegible]
8 0 0	1,3757	1,3753	11	8 0 0	1,3774	1,3760	10
6 6 2	1,2624	1,2621	31	6 6 2	1,2624	1,2627	26
8 4 0	1,2298	1,2301	28	8 4 0	1,2319	1,2307	23
8 4 4	1,1231	1,1229	29				

$Ca\ Sm_6\ Mo_4\ O_{22}$ $a = (10,916 \pm 0,005)$ Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_0
2 2 2	3,151	3,151	100
3 2 1	2,919	2,917	1
4 0 0	2,728	2,729	30
4 2 1	2,3840	2,3820	5
3 3 2	2,3305	2,3272	5
4 3 1 5 1 0	2,1445	2,1408	5
4 3 2	2,0299	2,0270	3
4 4 0	1,9316	1,9296	50
6 2 2	1,6461	1,6456	50
4 4 4	1,5749	1,5755	25
8 0 0	1,3652	1,3645	11
6 6 2	1,2525	1,2521	30
8 4 0	1,2200	1,2204	28
8 4 4	1,1139	1,1141	25

$CaCu_5Mo_4O_{22}$ a = (10,77 ± 0,01) Å				$CaCu_6Mo_3WO_{22}$ a = (10,795 ± 0,005) Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_0	h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_0
2 2 2	3,11[illegible]	3,109	1[illegible]	2 2 2	3,115	3,116	100
[illegible]	[illegible],7[illegible]1	2,693	33	4 0 0	2,696	2,699	3[illegible]
[illegible] 4 0	1,90[illegible]	1,9039	4[illegible]	4 4 [illegible]	1,9090	1,9083	49
6 [illegible]	1,6[illegible]5	1,[illegible]37	[illegible]3	6 2 [illegible]	1,6[illegible]71	1,6[illegible]74	45
4 [illegible] 4	1,555	1,55[illegible]5	[illegible]	4 4 4	1,558[illegible]	1,5581	[illegible]
8 0 [illegible]	1,3451	1,3[illegible]3	6	8 0 0	1,3469	1,3494	14
6 6 [illegible]	1,[illegible]358	1,[illegible]35[illegible]	[illegible]8	6 6 [illegible]	1,[illegible]370	1,[illegible]383	[illegible]
8 4 [illegible]	1,[illegible]	1,[illegible]1	25	8 4 [illegible]	1,[illegible]75	1,[illegible]69	[illegible]

$Ca\,Gd_6\,Mo_4\,O_{22}$ $a = (10,842 \pm 0,005)$ Å				$Ca\,Gd_6\,Mo_3\,O_{20}$ $a = (10,845 \pm 0,005)$ Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o	h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,129	3,130	100	2 2 2	3,128	3,130	100
4 0 0	2,710	2,710	25	4 0 0	2,713	2,711	28
4 4 0	1,9163	1,916[illegible]	55	4 4 0	1,9183	1,9171	58
6 2 2	1,6343	1,[illegible]345	40	6 2 2	1,6296	1,6349	[illegible]5
4 4 4	1,5642	1,5649	1[illegible]	4 4 4	1,5637	1,5653	15
8 0 0	1,3548	1,355[illegible]	7	8 0 0	1,3570	1,3556	8
6 6 [illegible]	1,[illegible]41	1,[illegible]37	25	6 6 [illegible]	1,2448	1,[illegible]4[illegible]0	[illegible]
8 4 [illegible]	1,[illegible]122	1,21[illegible]	[illegible]1	8 4 0	1,[illegible]128	1,[illegible]125	18

$Sr\,La_6\,Mo_4\,O_{22}$ $a = (11,260 \pm 0,005)$ Å $d_4^{24} = 5,67$ $\quad Z = 2,90$				$Sr\,La_6\,Mo_3\,V\,O_{22}$ $a = (11,290 \pm 0,005)$ Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o	h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,252	3,250	100	2 2 2	3,256	3,259	100
3 2 1	3,007	3,009	2	4 0 0	2,827	2,822	34
4 0 0	2,812	2,815	30	4 2 1	2,460	2,463	2
4 2 1	2,4530	2,4571	3	3 3 2	2,4100	2,4070	2
3 3 2	2,3987	2,4006	2	4 3 1 5 1 0	2,2120	2,2141	4
4 3 1 5 1 0	2,2077	2,2082	4	4 3 2	2,0932	2,0965	2
4 3 2	2,0923	2,0909	2	4 4 0	2,0002	1,9958	54
4 4 0	1,9919	1,9905	51	6 2 2	1,7025	1,7020	49
5 4 1	1,7386	1,7375	2	4 4 4	1,6300	1,6295	18
6 2 2	1,6979	1,6975	45	8 0 0	1,4105	1,4112	10
4 4 4	1,6247	1,6252	14	6 6 2	1,2934	1,2950	25
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5312	1,5322	2	8 4 0	1,2610	1,2622	19
6 5 1 7 3 2	1,4316	1,4300	1				
8 0 0	1,4067	1,4075	7				
6 6 2	1,2918	1,2916	22				
8 4 0	1,2591	1,2589	16				

$Sr\ Pr_6\ Mo_4\ O_{22}$ $a = (11,11 \pm 0,01)$ Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,205	3,207	100
4 0 0	2,778	2,777	27
4 2 1	2,427	2,424	4
3 3 2	2,3658	2,3686	4
4 3 1 5 1 0	2,1791	2,1788	6
4 3 2	2,0606	2,0630	2
4 4 0	1,9648	1,9639	39
6 2 2	1,6772	1,6748	41
4 4 4	1,6050	1,6035	12
8 0 0	1,3882	1,3887	7
6 6 2	1,2740	1,2744	20
8 4 0	1,2419	1,2421	19

$Sr\ Nd_6\ Mo_4\ O_{22}$ a = (11,048 ± 0,005) Å				$Sr\ Nd_6\ Mo_3\ W\ O_{22}$ a = (11,044 ± 0,005) Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o	h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,192	3,189	100	2 2 2	3,188	3,188	100
4 0 0	2,759	2,762	29	4 0 0	2,761	2,761	23
4 2 1	2,405	2,410	2	4 4 0	1,9497	1,9523	51
3 3 2	2,3590	2,3554	3	6 2 2	1,6642	1,6649	38
4 3 1 5 1 0	2,1690	2,1666	5	4 4 4	1,5938	1,5940	12
				8 0 0	1,3800	1,3805	7
4 3 2	2,0561	2,0515	3	6 6 2	1,2665	1,2668	19
4 4 0	1,9529	1,9530	47	8 4 0	1,2341	1,2347	18
6 2 2	1,6670	1,6655	44				
4 4 4	1,5964	1,5946	13				
8 0 0	1,3828	1,3810	8				
6 6 2	1,2679	1,2672	27				
8 4 0	1,2360	1,2352	20				
8 4 4	1,1284	1,1275	10				

$Sr\ Sm_6\ Mo_4\ C_{22}$ $a = (10,95 \pm 0,01)$ Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,162	3,160	100
4 0 0	2,735	2,737	42
4 4 0	1,9371	1,9357	55
6 2 2	1,6515	1,6507	58
4 4 4	1,5813	1,5804	14
8 0 0	1,3687	1,3687	9
6 6 2	1,2559	1,2560	27
8 4 0	1,2252	1,2242	23

$Sr\ Eu_6\ Mo_4\ O_{22}$ a = (10,79 ± 0,01) Å				$Sr\ Eu_6\ Mo_3\ W\ O_{22}$ a = (10,79 ± 0,01) Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o	h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,112	3,115	100	2 2 2	3,108	3,115	100
4 0 0	2,695	2,698	32	4 0 0	2,709	2,698	32
4 4 0	1,9025	1,9074	50	4 4 0	1,9090	1,9074	49
6 2 2	1,6310	1,6266	42	6 2 2	1,6260	1,6266	43
4 4 4	1,5596	1,5574	23	4 4 4	1,5570	1,5574	23
8 0 0	1,3485	1,3487	12	8 0 0	1,3452	1,3487	14
6 6 2	1,2350	1,2377	25	6 6 2	1,2368	1,2377	25
8 4 0	1,2075	1,2064	22	8 4 0	1,2039	1,2064	19

$Pb\ La_4\ Mo_3\ O_{16}$

$a = (11,291 \pm 0,002)$ Å $\quad d_{\Lambda}^{22} = 5,98 \quad Z = 4$

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,265	3,259	100
4 0 0	2,822	2,822	26
4 2 1	2,460	2,463	3
3 3 2	2,4050	2,4072	3
4 3 1 5 1 0	2,2140	2,2143	3
4 3 2	2,0950	2,0966	4
4 4 0	1,9960	1,9959	51
6 2 2	1,7025	1,7021	36
4 4 4	1,6300	1,6297	15
8 0 0	1,4105	1,4113	7
6 6 2	1,2949	1,2951	25
8 4 0	1,2610	1,2623	19

$Pb\ Pr_4\ Mo_3\ O_{16}$ $a = (11,14 \pm 0,01)$ Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,219	3,215	100
3 2 1	2,976	2,977	3
4 0 0	2,786	2,785	28
4 2 1	2,4338	2,4309	3
3 3 2	2,3779	2,3750	4
4 3 1 5 1 0	2,1892	2,1847	4
4 3 2	2,0696	2,0686	2
4 4 0	1,9689	1,9692	48
5 4 1	1,7133	1,7189	3
6 2 2	1,6794	1,6794	48
4 4 4	1,6080	1,6079	13
8 0 0	1,3937	1,3927	8
6 6 2	1,2775	1,2778	19
8 4 0	1,2455	1,2454	18
8 4 4	1,1369	1,1369	17

$Pb\ Nd_4\ Mo_3\ O_{16}$ $a = (11,090 \pm 0,002)$ Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,195	3,201	100
3 2 1	2,976	2,963	2
4 0 0	2,769	2,772	34
4 2 1	2,4274	2,4200	2
3 3 2	2,3658	2,3643	4
4 3 1 5 1 0	2,1740	2,1749	6
4 3 2	2,0650	2,0593	3
4 4 0	1,9631	1,9604	41
6 0 2	1,6740	1,6718	41
4 4 4	1,6005	1,6007	13
8 0 0	1,3855	1,3862	9
6 6 2	1,2716	1,2721	23
8 4 0	1,2400	1,2398	20

$Pb\,Sn_4\,Mo_3\,C_{16}$ $a = (11,018 \pm 0,005)$ Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_0
2 2 2	3,184	3,180	100
4 0 0	2,753	2,754	38
4 3 1 5 1 0	2,1575	2,1608	5
4 4 0	1,9473	1,9477	59
6 2 2	1,6609	1,6610	59
4 4 4	1,5913	1,5903	18
8 0 0	1,3774	1,3772	9
6 6 2	1,2636	1,2638	25
8 4 0	1,2319	1,2318	23

$Pb\ Eu_4\ Mo_3\ O_{16}$ $a = (10,83 \pm 0,01)$ Å				$Pb\ Eu_4\ Mo_2\ W\ O_{16}$ $a = (10,795 \pm 0,005)$ Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o	h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,114	3,126	100	2 2 2	3,114	3,116	100
4 0 0	2,7072	2,7075	32	4 0 0	2,6960	2,6987	36
4 4 0	1,9125	1,9145	40	4 4 0	1,9100	1,9083	50
6 2 2	1,6327	1,6327	32	6 2 2	1,6256	1,6274	40
4 4 4	1,5642	1,5632	13	4 4 4	1,5578	1,5581	13
8 0 0	1,3525	1,3537	7	8 0 0	1,3450	1,3494	7
6 6 2	1,2414	1,2423	18	6 6 2	1,2391	1,2383	25
8 4 0	1,2097	1,2108	13	8 4 0	1,2065	1,2069	20

$(Na_{0,5}Y_{0,5})\ La_6Mo_4O_{22}$

$a = (11,216 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,236	3,237	100
3 2 1	2,996	2,997	3
4 0 0	2,805	2,804	41
4 2 1	2,4466	2,4475	4
3 3 2	2,3910	2,3912	4
4 3 1 5 1 0	2,1998	2,1996	4
4 3 2	2,0840	2,0827	4
4 4 0	1,9823	1,9827	61
5 4 1	1,7326	1,7306	3
6 2 2	1,6924	1,6908	55
4 4 4	1,6168	1,6188	14
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5260	1,5263	3
6 5 1 7 3 2	1,4250	1,4244	3
8 0 0	1,4016	1,4020	11
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3803	1,3805	3
6 6 2	1,2857	1,2865	24
8 4 0	1,2538	1,2539	16
8 4 4	1,1445	1,1447	14
6 6 6 10.2.2	1,0790	1,0790	14
8 8 0	0,9915	0,9913	6
10.6.2	0,9479	0,9477	14
12.0.0 8 8 4	0,9345	0,9347	10
12.4.0	0,8867	0,8867	6
10.6.6	0,8588	0,8588	7

$(Na_{0,5}Y_{0,5})\ La_6Mo_3WO_{22}$

$a = (11,204 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_c
2 2 2	3,234	3,234	100
4 0 0	2,800	2,801	46
4 2 1	2,4456	2,4449	3
3 3 2	2,3878	2,3887	3
4 3 1 5 1 0	2,1973	2,1972	3
4 3 2	2,0800	2,0805	3
4 4 0	1,9826	1,9806	67
6 2 2	1,6893	1,6890	59
4 4 4	1,6158	1,6171	13
8 0 0	1,4002	1,4005	10
6 6 2	1,2858	1,2851	30
8 4 0	1,2525	1,2526	16
8 4 4	1,1445	1,1435	19
6 6 6 10.2.2	1,1788	1,1788	12
8 8 0	0,9911	0,9903	7

$Li\ La_4\ Mo_3\ O_{15}\ F$

$a = (11,246 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,243	3,246	100
3 2 1	3,002	3,005	2
4 0 0	2,809	2,811	35
4 2 1	2,4526	2,4540	2
3 3 2	2,3977	2,3976	4
4 3 1 5 1 0	2,2051	2,2055	4
4 3 2	2,0898	2,0883	2
4 4 0	1,9872	1,9880	53
6 2 2	1,6938	1,6953	50
4 4 4	1,6237	1,6232	13
8 0 0	1,4029	1,4057	6
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3832	1,3842	2
6 6 2	1,2898	1,2900	18
8 4 0	1,2563	1,2573	15
8 4 4	1,1480	1,1477	12

$LiPr_4Mo_3O_{15}F$ $a = (11,086 \pm 0,002)$ Å			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,209	3,200	100
3 2 1	2,972	2,962	3
4 0 0	2,774	2,771	35
4 2 1	2,4211	2,4191	3
3 3 2	2,3635	2,3635	5
4 3 1 5 1 0	2,1741	2,1741	5
4 3 2	2,0544	2,0586	2
4 4 0	1,9592	1,9597	45
5 4 1	1,7077	1,7106	4
6 2 2	1,6703	1,6712	39
4 4 4	1,5989	1,6001	14
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5078	1,5086	3
6 5 1 7 3 2	1,4065	1,4079	3
8 0 0	1,3846	1,3857	7
6 6 2	1,2697	1,2716	20
8 4 0	1,2373	1,2394	18

$LiNd_4Mo_3O_{15}F$

$a = (11,050 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,195	3,189	100
3 2 1	2,960	2,953	1
4 0 0	2,766	2,762	41
4 2 1	2,4120	2,4113	4
3 3 2	2,3567	2,3558	4
4 3 1 5 1 0	2,1646	2,1670	3
4 3 2	2,0519	2,0519	1
4 4 0	1,9584	1,9533	56
5 4 1	1,7023	1,7050	3
6 2 2	1,6681	1,6658	51
4 4 4	1,5948	1,5949	16
5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5045	1,5037	2
6 5 1 7 3 2	1,4052	1,4033	1
8 0 0	1,3820	1,3812	7
5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3603	1,3601	1
6 6 2	1,2668	1,2675	22
8 4 0	1,2354	1,2354	18

$LiEu_4Mo_3O_{15}F$ $a = (10,98 \pm 0,005)$ Å			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,164	3,169	100
4 0 0	2,744	2,745	30
4 4 0	1,9410	1,941	45
6 2 2	1,6560	1,6552	35
4 4 4	1,5838	1,5848	15
8 0 0	1,3722	1,3725	7
6 6 2	1,2596	1,2594	20
8 4 0	1,2280	1,2276	15

$NaLa_4Mo_3O_{15}F$ a = 11,27 ± 0,01) Å Préparé à 700°				$NaLa_4Mo_3O_{15}F$ a = (11,320 ± 0,002) Å Préparé à 900° d_4^{22} = 5,05 Z = 4			
h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o	h k l	d_{exp}(Å)	d_{th}(Å)	I/I_o
2 2 2	3,252	3,253	100	2 2 2	3,268	3,267	100
4 0 0	2,814	2,817	37	4 0 0	2,829	2,830	33
4 2 1	2,456	2,459	2	4 2 1	2,469	2,470	3
3 3 2	2,1015	2,1027	2	3 3 2	2,4132	2,4134	3
4 3 1 5 1 0	2,2121	2,2102	3	4 3 1 5 1 0	2,2231	2,2200	3
4 3 2	2,0936	2,0927	2	4 3 2	2,1009	2,1020	2
4 4 0	1,9926	1,9922	48	4 4 0	2,0020	2,0011	46
6 2 2	1,7001	1,6990	40	5 4 1	1,7458	1,7467	2
4 4 4	1,6273	1,6266	14	6 2 2	1,7025	1,7065	41
8 0 0	1,4079	1,4087	6	4 4 4	1,6326	1,6339	12
6 6 2	1,2936	1,2927	20	8 0 0	1,4139	1,4150	6
8 4 0	1,2598	1,2600	22	5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3942	1,3933	2
				6 6 2	1,2980	1,2984	16
				8 4 0	1,2648	1,2656	12
				8 4 4	1,1560	1,1553	9

$NaPr_4Mo_3O_{15}F$

$a = (11,090 \pm 0,005)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,198	3,201	100
3 2 1	2,976	2,963	2
4 0 0	2,773	2,772	34
4 2 1	2,4187	2,4200	3
3 3 2	2,3658	2,3643	3
4 3 1 5 1 0	2,1741	2,1749	4
4 3 2	2,0606	2,0593	3
4 4 0	1,9600	1,9604	56
5 3 0 4 3 3	1,9015	1,9019	2
5 4 1	1,7099	1,7112	2
6 2 2	1,6715	1,6718	48
4 4 4	1,5989	1,6007	13
8 0 0	1,3846	1,3862	8
6 6 2	1,2717	1,2721	19
8 4 0	1,2392	1,2398	15

$Na\ Nd_4\ Mo_3\ O_{15}\ F$ a = (11,032 ± 0,005) Å Préparé à 700°				$Na\ Nd_4\ Mo_3\ O_{15}\ F$ a = (11,090 ± 0,002) Å Préparé à 900°			
h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o	h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,184	3,184	100	2 2 2	3,206	3,201	100
				3 2 1	2,962	2,963	3
4 0 0	2,759	2,758	30	4 0 0	2,772	2,772	28
				4 2 1	2,4195	2,4200	3
4 4 0	1,9520	1,9502	47	3 3 2	2,3636	2,3643	4
6 2 2	1,6631	1,6631	35	4 3 1 5 1 0	2,1748	2,1749	4
				4 3 2	2,0598	2,0593	3
4 4 4	1,5920	1,5923	12	4 4 0	1,9592	1,9604	51
8 0 0	1,3778	1,3790	6	5 3 0 4 3 3	1,8998	1,9019	2
				5 4 1	1,7126	1,7112	2
6 6 2	1,2653	1,2654	18	6 2 2	1,6709	1,6718	41
				4 4 4	1,5989	1,6007	12
8 4 0	1,2333	1,2334	16	5 5 2 6 3 3 7 2 1	1,5078	1,5091	2
				6 5 1 7 3 2	1,4068	1,4084	2
				8 0 0	1,3834	1,3862	7
				5 5 4 7 4 1 8 1 1	1,3645	1,3650	2
				6 6 2	1,2703	1,2721	18
				8 4 0	1,2393	1,2398	17

$Na_4Cu_3O_{15}F$

$a = (10,903 \pm 0,005)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,146	3,147	100
4 0 0	2,7266	2,7257	30
4 4 0	1,9271	1,9273	43
6 2 2	1,6425	1,6436	30
4 4 4	1,5734	1,5737	11
8 0 0	1,3624	1,3628	6
6 6 2	1,2510	1,2506	17
8 4 0	1,2187	1,2189	15

$KLa_4Mo_3O_{15}F$

$a = (11,333 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,271	3,271	100
3 2 1	3,027	3,028	3
4 0 0	2,8342	2,8332	38
4 2 1	2,4725	2,4730	3
3 3 2	2,4143	2,4162	3
4 3 1 5 1 0	2,2205	2,2225	4
4 3 2	2,1068	2,1044	2
4 4 0	2,0036	2,0034	48
6 2 2	1,7084	1,7085	44
4 4 4	1,6353	1,6357	12
8 0 0	1,4162	1,4166	6
6 6 2	1,2997	1,2999	17
8 4 0	1,2666	1,2670	14

$KPr_4Fe_3O_{15}F$

$a = (11,17 \pm 0,005)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,224	3,224	100
3 2 1	2,984	2,985	3
4 0 0	2,794	2,792	31
4 2 1	2,4356	2,4374	4
3 3 2	2,3810	2,3814	4
4 3 1 5 1 0	2,1920	2,1906	4
4 3 2	2,0741	2,0742	3
4 4 0	1,9738	1,9745	46
5 3 0 4 3 3	1,9138	1,9156	3
5 4 1	1,7240	1,7235	3
6 2 2	1,6845	1,6839	39
4 4 4	1,6127	1,6122	13
8 0 0	1,3974	1,3962	7
6 6 2	1,2813	1,2812	16
8 4 0	1,2491	1,2488	13

$KNd_4Mo_3O_{15}$

$a = (11,105 \pm 0,002)$ Å

h k l	d_{exp} (Å)	d_{th} (Å)	I/I_o
2 2 2	3,210	3,205	100
4 0 0	2,777	2,776	34
4 4 0	1,9624	1,9631	43
6 2 2	1,6730	1,6741	39
4 4 4	1,6025	1,6028	15
8 0 0	1,3902	1,3881	7
6 6 2	1,2733	1,2738	15
8 4 0	1,2413	1,2415	12

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-:-

(1) A.N. ZELIKMAN - L.V. BELIAEVSKAYA j. Appl. Chem. USSR 27, 1091 (195.)

(2) A.N. ZELIKMAN Zhur. Néorg. Khim. 2778 (1956)

(3) D.K. KUNEV - L.V. BELIAEVSKAYA - A.N. ZELIKMAN Russian journal of Inorg. Chem. 11, (8), 1063 (1966)

(4) M.V. MOKHOSEV - V.I. KRIVOBOK - S.M. ALEIKINA Iso. Akad. Nauk. SSSR N.S. ZHIGULINA - N.G. KISEL Néorg. Mater. 3, (9) 1657 (1957)

(5) I.A. MURAVEVA - T.D. BELOVA - L.M. KOVBA V.K. TRUNOV Vest. Moskov. Univ. 2, 23 (1), 116 (1968)

(6) P.V. KLEVTSOV - L.P. KOZIEVA Dokl. Akad. Nauk. SSSR 185, (3), 571 (1969)

(7) M.V. MOKHOSOEV - E.I. GET'MAN - F.P. ALEKSEEV Dokl. Akad. Nauk. SSSR 185, (2), 361 (1969)

(8) V.I.SPITSYN - V.K. TRUNOV Dokl. Akad. Nauk. SSSR 185 (4), 854,(1969)

(9) L.G.VAN UITERT - J.J. RUBIN - W.A. BONNER J. Am. Ceram. Soc. 46, (10) 512, (1963)

(10) K. NASSAU - L.G. VAN UITERT J. Appl. Phys. 31, (8), 1508, (1960)

(11) S. PREZIOSI - R.R. SODEN - L.G. VAN UITERT J. Appl. Phys. 33, (5), 1893, (1962)

(12) L.G. VAN UITERT - S. PREZIOSI J. Appl. Phys. 33, (9), 2908 (1962)

(13) S.C. ABRAHAMS J. Chem. Phys. 46, (6), 2052, (1967)

(14) S.C. ABRAHAMS - J.L. BERNSTEIN - P.B. JAMIESON J. Chem. Phys. 48, (6), 2619, (1968)

(15) J.P. FOURNIER Thèse 3ième cycle Clermont (1970)

(16) I.D. THOMAS - A. HERZOG - D.M. LACHLAN Acta.Cryst. (9) 316 (1956)

(17) A.L. GRIGORYAN - M.A. ENFIADZHYAN Sb. Nauchn. Tr. Erevansk. Politekhn. Inst. 16, 131, (1958)

(18) N.A. BATRAKOV Sklar. Keram. 12, 147, (1962)

(19) W.P. DOYLE - G.Me GUIRE - G.M. CLARK. J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1185, (1966)

(20) F. KOSEK - J. SOMMER - Z. CIMPL Collec. Czech. Chem. Commun 32, 430 (1967)

(21) R. KOHLMULLER - J.P. FAURIE C. R. Acad. Sc. Paris 264, 1751 (1967)

(22) K. NASSAU - S.C. ABRAHAMS J. Cryst. Growth 2 (3) 136 (1968)

(23) K. NASSAU - J.W. SHIEVER J. Am. Ceram. Soc. 52 (1), 36, (1969)

(24) Y. TRAMBOUZE - Y. COLLEVILLE - TRAN HUU THE C. R. Acad. Paris 242, 497, (1956)

(25) A.N. ZOBNINA - I.P. KILLYAKOV Isv. Akad.Nauk SSSR Néorg. Mater. 2, (3), 511, (1966)

(26) A.N. ZOBNINA - I.P. KILLYAKOV Isv. Akad.Nauk SSSR Néorg. Mater. 2, (12), 2199, (1966)

(27) A.N. ZOBNINA - I.P. KILLYAKOV Isv. Akad.Nauk SSSR Néorg. Mater. 5, (8), 1472, (1969)

(28) R. KOHLMULLER - J.P. FAURIE Bull. Soc. Chim. 11, 4379, (1968)

(29) R.W.G. WYCKOFF J. Amer. Chem. Soc. 44, 1994, (1922)

(30) E.K. BROCH - I. SKRIFTE OSLO - VIDENKAPS Akad., Mat., Natur, Klasse 8, 61, (1929)

(31) P. CAILLET Bull. Soc. Chim. 4750, (1967)

(32) F. HOERMANN - Z. Anorg. Chem. 177, 154, (1928)

(33) B.M. GATEHOUSE - P. LEVERETT J. Chem. Soc. (A) 6, 1398, (1968)

(34) B.M. GATEHOUSE - H. BRYAN - P. LEVERETT J. Chem. Soc. (D) 19, 1093, (1969)

(35) R.J. WYCKOFF J. Am. Chem. Soc. 44, 1994, (1922)

(36) W. ZACHARLASEN - Norsk Géol. Tidsk. 9, 65, (1926)
(37) V.M. GOLDSCHMIDT Géochemische. Verteilungsgesetze VII, 1[illegible], (19[illegible])
(38) R.C. EVANS Crystal Chem. 264, (1946)
(39) J. LINDQVIST Acta. Chem. Scand. 4, 1066, (1950)
(40) M. SILLEBORG Acta. Chem. Scand. 21, 499, (1967)
(41) I.N. BELYAEV - V.S. FILIP'EV - E.G. FESENKO - Zh. Strukt. Kim. 4, (5), 719, (1963)
(42) I.A. VASIL'EVA - Y.A.I. GERASIMOVA - Y.P. SIMANOV - Zhur. Fiz. Chim. T.N. RESUKHINA 31, 825, (1957)
(43) L.E. CONROY - M.J. SIENKO J. Am. Chem. Soc. 79, 4048, (1957)
(44) E.J. FRESIA - L. KATZ - R.WARD J. Am. Chem. Soc. 81, 4783, (1959)
(45) F. KOSEK - J. HORAK - J. KASPAR Ceskoslov Casopis Fys. 11, 133 (1961)
(46) SMOLENSKII - AGRANOVSKAYA Moscou Akad. Nauk SSSR Sbornik 336, (1960)
(47) R.D. SHAPOVALOVA - V.I. BELOVA - A.N. ZALESSKI Zhur. Fiz. Khim. Y.I. GERASIMOV 35, 2713, (1961)
(48) P.F. WELLER Dissertation Abstr. 22, 4178, (1962)
(49) I.N. POLANDOV Fiz. Thverd. Tela. 5, 1147, (1963)
(50) V.S. FILLP'EV - M.F. KUPRIANOV - E.G. FESENKO Kristallografiya 8, (5), 790, (1963)
(51) E.G. FESENKO - V.S. FILIP'EV - M.F. KUPRIANOV Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 28, (4), 669, (1964)
(52) L.G. VAN UITERT - R.C. SHERWOOD - H.J. WILLIAMS J. Phys. Chem. J.J. RUBIN - W.A. BONNER Solids. 25, (1[illegible]) 1447
(53) G. BLASSE Philips Res. Rept 20, 327 (1965)
(54) I.N. BELYAEV - L.I. MEDVEDEVA - E.G. FESENKO Isv. Akad. Nauk SSSR M.F. KUPRIANOV Neorg. Mater. 1, (6) 924, (1965)
(55) E. GERLERT - L. KIHLBORG Acta Chem. Scand. 21, (9), 2575, (1967)
(56) J.P. FAURIE - R. KOHLMULLER C.R. ACAD. Sc; [illegible] Paris 269, 523, (196[illegible])
(57) SILLEN - LUNGBORD Z[illegible]. Anorg. Chem 252, 2 (1954)
(58) G. BLASSE J. Inorg. Nucl. Chem. 28, (6 - 7) 1488, (1966)
(59) W.E. SHARP Z. Krist. 114, 151, (1960)
(60) J.P. FAURIE - B.BOURDET C.R. Acad. Sc. Paris (à paraître) ,
(61) P.V. KLEVTSOV - KOZEEKA L.P. Dokl. Akad. Nauk SSSR 185, (3), 571 (1969)

(62) M.V. MOKOSEV - E.I. GET'MAN - F.P. ALEKSEEV Dokl. Akad. Nauk SSSR, 185, (2), 361, (1969)

(63) V.I. SPITSYN - V.K. TRUNOV Dokl. Akad. Nauk SSSR 185, (4), 854, (1969)

(64) A.P. YOUNG - C.M. SCHWARTZ Science 141, 348, (1963)

(65) A.W. SLEIGHT - B.L. CHAMBERLAND Inorg. Chem. 7 (8), 1672, (1968)

(66) A. MICHEL phénomènos magnétiques et structures Masson et Cie Paris

(67) VAN VLECK The Theory of electric and magnetic susceptibilities Oxford University Press (1931)

(68) G.D. RIECK Rec. Tav. Chim. 62, 429 (1943)

(69) R.H. BUSEY O.L. KELLER Jr J. Chem. Phys. 41, 215, (1964)

(70) G.M. CLARK - W.P. DOYLE Spectro Chim. Acta. 22, (8), 1441, (1966)

(71) A.S. BARKER Phys. Rev. 135 A 742, (1964)

(72) J.P. RUSSEL - R. LOUDON Proc. Phys. Soc. 85 1029, (1965)

(73) R.K. KHANNA - E.R. LIPPINCOTT Spectrochim. Acta. (A) 24, (7), 905 (1968)

(74) B.E. ZAITSEV - E.I. ZAKARIKOVA - B.N. IVANOV - EMIN G.I. CHERENKOVA Zhur. Neorg. Khim. 14, (6) 1493, (1969)

(75) M.J. SCHWING-WEILL - F. ARNAUD-NEU Bull. Soc. Chim. 3, 853, (1970)

(76) F.A. MILLER - C.H. WILKINS Anal. Chem. 24, 1253, (1952)

(77) SILLEN - LUNDBORG Z. Anorg. Allg. Chem. 252, 2, (1943)

(78) B. AURIVILLIUS Ark. Chem. 5, 39, (1952)

(79) F.A. COTTON Chemical applications of group theory John Willez et Sons Inc. New-York (1963)

(80) OFELT - J. Chem. Phys. 38, 2171, (1963)

(81) A. BRIL - W.L. WANMAKER C.D.I.C. DE LAAT J. Electrochen. Soc. 112, 111, (1965)

(82) CHANG - GRUBER J. Chem Phys. 41, 3227, (1964)

(83) C. LINARES Le Journal de Physique 29, 917, (1968)

(84) G. BLASSE Mater. Res. Bull. 3, 10, 807, (1968)

(85) L.G. VAN UITERT - R.R. SODEN J. Chem Phys. 32, 1687, (1960)

(86) L.G. VAN UITERT - R.R. SODEN - R.C. LINARES J. Chem. Phys. 36, 1793, (1962)

(87) L.G. VAN UITERT J. Chem. Phys. 37, 981, (1962)

(88) L.G. VAN UITERT J. Electrochem. Soc. 110, 46, (1963)

(89) LUMINESCENCE of Inorganic Solids., 465, Edited by P.GOLDBERG ACADEMIC PRESS (1966)

(90) G. BLASSE - A. BRIL J. Chem. Phys. 45, 7, 2350, (1966)

(91) H.J. BORCHARDT J. Chem. Phys. 39, 504, (1963)

(92) G. BLASSE - A. BRIL Philips Res. Reports 21, 368, (1966)

(93) C. LINARES - F. GAUME-MAHN C.R. Acad. SC. Paris 267 (B), 1094 (1968)

(94) L. SUCHOW J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 87, (1968)

TABLE des MATIERES

:-:-:-:-:-:-

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Diagrammes d'équilibre Liquides - Solides des Systèmes Binaires - MoO_3 - MO (M = Cu, Zn, Cd) - MoO_3 - Ag_2MoO_4 - MoO_3 - Ag_2WO_4 Etude dans l'état solide des systèmes - WO_3 - CuO - MoO_3 - WO_3 - CuO	
I - Système MoO_3 - CuO	6
II - " MoO_3 - ZnO	19
III - " MoO_3 - CdO	25
IV - " MoO_3 - Ag_2MoO_4	27
V - " MoO_3 - Ag_2WO_4	40
VI - " WO_3 - CuO	46
VII - " MoO_3 - WO_3 - CuO	49
CHAPITRE II : Etude des phases - $MLn_4Mo_3O_{16}$ (M = Cd, Pb) - $MLn_6Mo_4O_{22}$ (M = Ca, Sr, Pb) et de quelques substitutions	

Page

PARTIE I - Préparation des phases

I - Systèmes Ln_2MoO_6 - $MMoO_4$ 54
II - Substitutions 58
III - Composés du Cérium 63

PARTIE II - Etude Structurale

I - Introduction 66
II - Etude des paramètres. Détermination du nombre Z 69
III - Mesures magnétiques 75
IV - Luminescence cristalline 85
V - Etude des Spectres d'absorption dans l'IR 112
VI - Hypothèse structurale 122

CHAPITRE III : Modes opératoires et Techniques d'études

I - Produits utilisés 145
II - Techniques d'études 147

RESUME et CONCLUSION 152

DIFFRACTOGRAMMES 157

BIBLIOGRAPHIE 200

Série : E

N° : 124

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 21 Avril 1970.

Le Doyen,

R. KOHLMULLER

UNIVERSITE DE CLERMONT - FACULTE DES SCIENCES